



**Universidade de
Aveiro
2015**

Departamento de Física

**Fábio Wilson Pinto
Rodrigues**

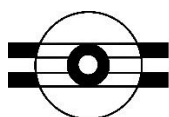
**Recuperação de componentes de metal duro por
projeção térmica**



**Fábio Wilson Pinto
Rodrigues**

**Recuperação de componentes de metal duro por
projeção térmica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Doutor Eduardo Neves Martins Soares, Responsável pelo departamento DuritInovação e Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento, Diretor adjunto do Departamento de Metalurgia da Durit.



DURIT
M E T A L D U R O

Dedico este trabalho à minha família e a todas as pessoas que de uma maneira ou de outra contribuíram para a minha formação pessoal e profissional.

o júri

presidente

Prof. Doutor Manuel Almeida Valente

professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal – Orientador

Prof. Doutor Eduardo Neves Martins Soares

responsável pelo departamento DuritInovação e professor auxiliar convidado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Vogal – Arguente

Prof. Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira

professor catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao Eng.º Manuel Valente e ao Dr. Flausino Silva pela oportunidade concedida para a realização desta dissertação de mestrado de âmbito empresarial nas instalações da Durit. Gostaria de agradecer ao Doutor Joaquim Sacramento, pela disponibilidade para a realização dos primeiros contactos e assim possibilitar a realização desta dissertação.

Agradeço à TEandM, em especial ao Eng.º Gonçalves e ao Eng.º Ricardo Ribeiro e colaboradores pela ajuda prestada e disponibilidade para a realização das deposições necessárias à elaboração desta dissertação de mestrado.

Um agradecimento à Universidade de Aveiro, em especial ao Departamento de Física por estes 6 anos de crescimento pessoal e profissional.

Aos meus orientadores, Doutor Eduardo Soares, Doutora Florinda Costa e Doutor Joaquim Sacramento o meu muito obrigado. Sem a vossa ajuda não teria sido possível a realização deste trabalho. O apoio científico, conselhos, confiança e amizade foram indispensáveis ao longo deste tempo. Com a vossa ajuda cresci não só profissionalmente mas também pessoalmente. Este trabalho também é vosso.

Aos engenheiros e funcionários da Durit, um sincero obrigado por toda a ajuda prestada. Todos foram incansáveis nos ensinamentos que transmitiram baseados na sua experiência profissional e na ajuda à elaboração do meu trabalho. Sem dúvida que sem a vossa experiência não teria aprendido tanto.

Ao Doutor Filipe Oliveira, Tiago, Tozé e Nuno deixo um agradecimento pela ajuda e disponibilidade na realização das observações por microscopia eletrónica.

Um agradecimento especial aos meus pais e irmã pelo apoio incondicional, mesmo quando a minha paciência não era a maior. Estiveram sempre presentes e sem vocês não teria sido possível.

Aos meus amigos, muito obrigado. Vocês foram parte do meu percurso académico e ajudaram-me a superar dificuldades que foram aparecendo. Tornaram este percurso uma etapa inesquecível e foram peças fundamentais.

palavras-chave

Metal duro, projeção térmica (HVOF), revestimentos, sinterização, porosidade e difusão.

resumo

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um processo de recuperação de componentes de metal duro (WC-6%Co) por projeção térmica, especificamente por HVOF (*high velocity oxygen-fuel*). Esta técnica possibilita a obtenção de revestimentos espessos (100-500 μm) com baixos níveis de porosidade, elevada dureza e excelente adesão ao substrato.

Foram testados diferentes tipos de acabamentos superficiais de modo a avaliar qual a superfície onde se obtém melhor adesão do filme e diferentes temperaturas de ressinterização, para garantir a ligação metalúrgica. A ressinterização permitiu a densificação do filme e o consequente aumento da sua dureza bem como a ligação metalúrgica do filme ao substrato. Procedeu-se também à variação da geometria dos provetes (placas e cilindros) e estudou-se ainda a variação da espessura e rugosidade de uma camada de interligação de níquel-alumínio (NiAl).

Nas placas, a sinterização na presença de fase líquida (1383 e 1455 °C) deu origem a uma densificação completa do filme e apenas uma ligação metalúrgica parcial entre o revestimento e o substrato. Os resultados obtidos por SEM/EDS mostram um baixo nível de porosidade e uma difusão completa e uniforme dos elementos de liga. Nas amostras cilíndricas sem camada de interligação ocorreu uma ligação metalúrgica perfeita não sendo detetada qualquer porosidade, tendo sido observada uma elevada uniformidade no revestimento. Os melhores resultados a nível de porosidade e ligação metalúrgica foram obtidos nas superfícies polidas ($R_a = 0,05 \text{ mm}$) em ambas as geometrias.

Face aos resultados obtidos, é possível concluir que a implementação do processo desenvolvido a nível industrial, pode ser realizada em componentes cilíndricos e com superfície polida. Nesta geometria e com acabamento polido foram obtidas ligações metalúrgicas perfeitas e sem presença de porosidade, não sendo necessária a inclusão da camada de interligação de NiAl. O estudo realizado também permitiu verificar que esta técnica se poderá implementar em defeitos localizados, nomeadamente poros superficiais.

keywords

Hardmetal, Thermal deposition (HVOF), coating, sintering, porosity and diffusion.

abstract

The main objective of this work is the development of a hardmetal components (WC-6%Co) recovery method by thermal deposition process. The thermal deposition technique used was HVOF (high velocity oxygen-fuel). The HVOF enables depositions of thick coatings (100-500 μm) with low porosity levels, high hardness and excellent adhesion.

Before deposition, hardmetal samples with different geometries (plates and cylinders) were finished in order to have different roughness. The influence of these parameters in adhesion was studied. After this step, different re-sintering temperatures were used, in order to determine which one allows to obtain the maxima densification, elements distribution and metallurgical bonding. The re-sintering promotes the densification of the coating, with an increase of its hardness and metallurgical bonding formation. The inclusion of an intermetallic layer was tested along with different layer parameters.

In liquid phase sintering (1383 and 1455 $^{\circ}\text{C}$) a complete densification of the coating occurred, while a bonding between the substrate and the coating only partially happened. The results of SEM/EDS show low levels of porosity and a complete and uniform distribution of the elements of the alloy. The cylindrical samples without intermetallic layer showed the lowest level of porosity and best metallurgical bonding. When the substrate surface was polished ($R_a = 0.05 \text{ mm}$) lower levels of porosity and greater metallurgical bonding were found for both geometries.

Taking into account the results obtained in this study, we can conclude that the implementation of this process is appropriate for cylindrical components with a polished surface. In these components the intermetallic layer is unnecessary and punctual defects like pores can be repaired with this process.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
2. METAL DURO.....	5
2.1. METAL DURO (WC-Co)	5
2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO	7
2.2.1. <i>Preparação dos pós</i>	8
2.2.2. <i>Prensagem e pré-sinterização</i>	9
2.2.3. <i>Sinterização</i>	11
2.3. PROPRIEDADES FÍSICAS.....	11
2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS	13
3. PROJEÇÃO TÉRMICA – HVOF	15
4. TRABALHO EXPERIMENTAL	19
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	19
4.2. SINTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS EM VERDE	20
4.3. PROJEÇÃO TÉRMICA.....	21
4.4. RESSINTERIZAÇÃO	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. MICROSCOPIA ÓTICA	27
5.2. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	34
5.3. ENSAIOS MECÂNICOS - DUREZA	39
5.4. PROTÓTIPOS	41
6. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	45
7. BIBLIOGRAFIA.....	47

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Comparação do valor de dureza de vários materiais [3].</i>	1
Figura 2 - Exemplos de componentes produzidos na Durit: a) componentes resistentes ao desgaste (válvulas, casquilhos, etc); b) ferramentas de prensagem; c) ferramentas com aplicação na indústria de embalagens metálicas; d) aplicações diversas, indústria textil, conformação, etc. [3]	1
Figura 3 - Diagrama de fases W-C [8].....	5
Figura 4 – Diagrama de fases do Co-WC [12].....	6
Figura 5 - Diagrama de fases pseudo-binário WC-6%Co. As letras a e b representam o mínimo e máximo de carbono [13].	6
Figura 6 - Fluxograma representativo das etapas de produção de componentes de metal duro [14].	7
Figura 7 - Esquema de um moinho de bolas.....	8
Figura 8 - Moinhos de bolas usados na Durit.....	8
<i>Figura 9 - Esquema de atomizador de ciclo fechado [17].</i>	9
<i>Figura 10 - Atomizador usado na Durit.</i>	9
Figura 11 - Esquema do processo de prensagem unidirecional.	10
<i>Figura 12 - Esquema do processo de prensagem isostática.</i>	10
Figura 13 - Esquema das etapas de sinterização (à esquerda) e evolução temporal qualitativa da contração (à direita). Adaptado de [21, 22]......	11
Figura 14 - a) Aspeto geral da microestrutura (WC – cinzento; ligante – azul); b) Fase- η ; c) Grafite; d) “Lagos” de cobalto.....	12
Figura 15 - Esquema representativo do ensaio de flexão. Adaptado de [30].....	13

Figura 16 - Esquema do processo de indentação do tipo Vickers.	14
Figura 17 - Fotografia da indentação para medição da dureza HV30.....	14
Figura 18 - Esquema genérico de uma tocha de deposição. Adaptado de [33].	15
Figura 19 - Esquema de splat de uma partícula. Adaptado de [34].....	16
Figura 20 - Estrutura de um filme obtido por projeção térmica [34].	16
Figura 21 - Variante do método de "pull-off test", com dois adesivos. Adaptado de [36]....	17
Figura 22 - Teste de adesão, através do método de indentação.....	17
Figura 23 - Esquema representativo da barra antes da sinterização.....	19
Figura 24 - Esquema representativo do cilindro antes da sinterização.	19
Figura 25 - Fotografia da prensa isostática usada na prensagem das barras.	20
Figura 26 - Fotografia do forno usado na desparafinação das barras.	20
Figura 27 - Esquema genérico do ciclo de sinterização do tipo SinterHIP usado nas amostras.	21
<i>Figura 28 - Aspeto geral das amostras antes da ressinterização. a) Imagem a 8x; b) imagem a 35x.</i>	23
Figura 29 - Esquema de identificação das amostras em função dos parâmetros estudados.	24
Figura 30 - Fotografias dos protótipos usados para deposição. WC-6%Co (A e B); WC-7%Ni ©.	25
<i>Figura 31 - Fotografias de microscopia ótica das placas ressinterizadas a 1100 °C em função do acabamento superficial. a) Polido (PC1P-A), b) Retificado (PC1R-A), c) Jato (PC1J-A) e d) Bruto (PC1B-A).</i>	27
<i>Figura 32 - Fotografias de microscopia ótica das amostras ressinterizadas a 1200 °C. a) Polido (PC1P-B), b) Retificada (PC1R-B), c) Bruto (PC1B-B), d) fissura da amostra PC1R-B.</i>	28

Figura 33 - Fotografias dos danos estruturais das amostras ressinterizadas à temperatura de 1383 °C.	29
Figura 34 – Fotografias de microscopia ótica das amostras ressinterizadas a 1383 °C. a) Polido (PC1P-C), b) Retificado (PC1R-C), c) Bruto (PC1B-C), d) PC1B-C (300x).	29
Figura 35 - Fotografias das amostras ressinterizadas a 1455 °C. a) Polida (PC1P-D); b) Jato (PC1J-D); c) Bruto (PC1B-D); d) Retificada (PC1R-D);	30
<i>Figura 36 - Amostras ressinterizadas a 1455 °C, com camada de NiAl depositada por EAWS. a) Bruto (PC3B-D); b) Bruto (PC3B-D); c) Polido (PC3P-D); d) Polido (PC3P-D);</i>	<i>31</i>
Figura 37 - Amostras ressinterizadas a 1455 °C, com camada de NiAl depositada por APS. a) Bruto (PC2B-D); b) Bruto (PC2B-D); c) Polido (PC2P-D); d) Polido (PC2P-D);.....	32
<i>Figura 38 – Resultado do ensaio de deposição sem camada de interligação de NiAl.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 39 - Provetes cilíndricos com camada de NiAl. a) Superfície polida; b) superfície em bruto.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 40 - Amostras cilíndricas sem camada de interligação. a) bruto; b) polida.....</i>	<i>33</i>
Figura 41 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra PC1P-A.	34
Figura 42 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida ressinterizada a 1200 °C (PC1P-B).	35
Figura 43 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e ressinterizada a 1383 °C (PC1P-C).	36
Figura 44 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e ressinterizada a 1455 °C sem colocação de peso adicional (PC3P-DSP).	36
Figura 45 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e ressinterizada a 1455 °C com colocação de peso adicional (PC3P-DCP).	37
Figura 46 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e ressinterizada a 1455 °C (PC2P-D).	38

Figura 47 - Mapeamento por EDS dos elementos W e Co das amostras em bruto CB-C (em cima) e polida CP-C (em baixo).	38
Figura 48 - Comparação do valor da dureza HV das amostras planas com superfície polida em função da temperatura (PC1P-A – 1100 °C; PC1P-B – 1200 °C; PC1P-C – 1383 °C; PC3P-DSP – 1455 °C (sem carga adicional); PC3-DCP – 1455 °C (com carga adicional) e PC2P-D – 1455 °C) e espessura da camada de NiAl (C1 – EAWS (0,1 mm); C2 – APS (0,1 mm); C3 – EAWS (0,05 mm));.....	39
Figura 49 - Comparação do valor da dureza HV das amostras planas com superfície em bruto em função da temperatura (PC1B-A – 1100 °C; PC1B-B – 1200 °C; PC1B-C – 1383 °C; PC3P-D – 1455 °C e PC2P-D – 1455 °C) e espessura da camada de NiAl (C1 – EAWS (0,1 mm); C2 – APS (0,1 mm); C3 – EAWS (0,05 mm)).....	40
Figura 50 - Comparação da dureza HV nas diferentes zonas das amostras cilíndricas em função do acabamento (CB-C – bruto e CP-C – polida ambas ressinterizadas a 1383°C) e presença da camada intermetálica (CC1B-C – bruto, camada de 0,1 mm e CC1P-C – polida, camada de 0,1 mm ambas e ressinterizadas a 1383°C).	40
Figura 51 - Sequência dos resultados obtidos durante as etapas de recuperação do protótipo A. a) antes da deposição; b) após a deposição; c) após ciclo de SinterHip a 1455 °C; d) após retificação e polimento.	41
Figura 52 - Fotografia da secção transversal do protótipo B após corte transversal.	42
Figura 53 – Fotografia da projeção localizada no protótipo C para reparação do poro existente.....	42
Figura 54 – Fotografia do protótipo C após o teste de líquidos penetrantes e respetiva revelação.....	43

Lista de Acrónimos

WC-Co	Metal duro
HV	<i>Hardness Vickers</i>
HVOF	<i>High velocity oxygen-fuel</i>
IDI	Investigação, desenvolvimento e inovação
Ni-Cr	Liga de níquel e cromo
Fe-Ni	Liga de ferro e níquel
FG	Percentagem de fase ferromagnética
H _c	Força coerciva
k _{ic}	Tenacidade à fratura de Palmqvist
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
SinterVac	Sinterização a vácuo
SinterHIP	Sinterização a vácuo seguido de prensagem a quente
NiAl	Liga de níquel e alumínio
EAWS	<i>Electric arc wire spraying</i>
APS	<i>Atmospheric plasma spraying</i>
EDS	<i>Energy dispersive Spectroscopy</i>

1. Introdução

Nas últimas décadas tem-se assistido a um forte investimento no desenvolvimento das ciências e engenharia de materiais, o que tem conduzido a novos materiais, destacando-se entre eles os carbonetos, sendo o carboneto de tungstênio (WC) o mais usado na indústria do metal duro [1]. O WC apresenta elevados valores de dureza, no entanto apresenta um baixo valor de tenacidade à fratura, o qual pode ser aumentado misturando o WC com um metal dúctil, geralmente cobalto (Co) que vai funcionar como ligante entre os grãos dos carbonetos. Este compósito, geralmente designado como metal duro (WC-Co) é composto por duas fases, uma fase dura (WC) e uma fase ligante (Co) proporcionando assim a combinação de uma dureza elevada com uma tenacidade à fratura mediana, conferindo-lhe uma elevada resistência ao desgaste [2]. Na Figura 1 podem comparar-se vários materiais no que concerne à sua dureza, sendo de salientar a posição relativa do metal duro. A dureza é expressa em N.mm^{-2} , no entanto na indústria do metal duro é usual a dureza ser representada por HV30 seguido do respetivo valor, em que HV significa *Hardness Vickers* e 30 a carga aplicada (30 kgf).

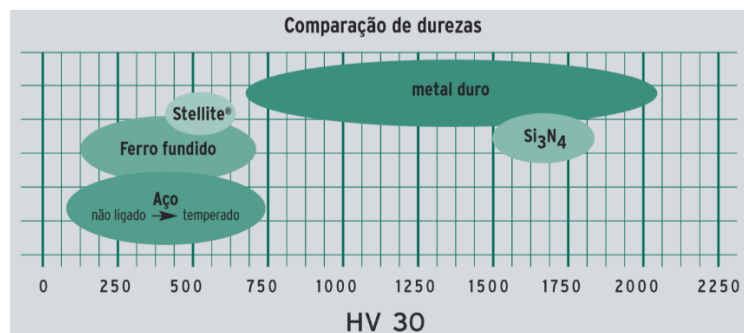


Figura 1 - Comparação do valor de dureza de vários materiais [3].

O metal duro encontra aplicação nas mais diversas áreas, destacando-se a indústria química, petrolífera, mineira e metalomecânica. Na Figura 2 encontram-se alguns exemplos de produtos em metal duro produzidos na empresa Durit.



Figura 2 - Exemplos de componentes produzidos na Durit: a) componentes resistentes ao desgaste (válvulas, casquilhos, etc); b) ferramentas de prensagem; c) ferramentas com aplicação na indústria de embalagens metálicas; d) aplicações diversas, indústria textil, conformação, etc. [3]

Dependendo da aplicação é necessário uma escolha cuidadosa da composição química do metal duro. Para aplicações de elevado desgaste é necessário um grau com baixo teor de

cobalto (até 13% em peso), em oposição às aplicações em que é requerida elevada tenacidade, em que o teor de cobalto pode aumentar até valores na ordem dos 30% [1].

Para certas aplicações a utilização de ferramentas ou componentes produzidos exclusivamente à base de metal duro é inconcebível, seja pela dificuldade de produção seja pelos custos da mesma. Surgiu, então, a necessidade de alterar determinadas propriedades em componentes e ferramentas recorrendo ao revestimento com filmes de metal duro ou de diamante. Estes filmes garantem uma maior durabilidade às peças devido à maior resistência ao desgaste que estes revestimentos proporcionam [4].

A técnica de projeção térmica HVOF (*High velocity oxygen fuel*) é uma técnica de engenharia de superfícies que permite fazer deposições de filmes espessos (100 – 500 μm) sobre um substrato, permitindo assim um aumento da resistência ao desgaste bem como uma maior resistência à corrosão [5]. Esta técnica baseia-se na projeção de partículas a altas velocidades (na ordem dos 1000 m/s) contra o substrato ficando encrostadas através de um processo de ancoragem mecânica. O processo envolve a combustão de oxigénio com um combustível (propano por exemplo), provocando uma aceleração no gás de transporte (azoto) que origina velocidades superiores à velocidade do som (até Mach 5). A deposição de WC-Co recorrendo a esta técnica permite obter filmes com elevada adesão ao substrato, elevada coesão e baixa porosidade [4]. Uma das grandes vantagens desta técnica é o facto da temperatura de operação ser relativamente baixa o que aliada à alta velocidade das partículas conduz a uma baixa decomposição do WC-Co [6].

A motivação para a realização deste trabalho, prende-se com o facto de que os defeitos estruturais em componentes de metal duro após a sinterização provocam um elevado desperdício de material rejeitado com o consequente prejuízo, atrasos de produção e necessidade de proceder à reciclagem do material. Os componentes produzidos na Durit são componentes de precisão que requerem um exigente controlo de qualidade, sendo que a precisão requerida muitas vezes é na ordem dos centésimos de milímetro ou até milésimos de milímetro.

Pretende-se, assim, com esta dissertação, desenvolver um processo de recuperação de componentes de metal duro com dimensões fora de medida e com defeitos estruturais, reduzindo desta forma os desperdícios de material e o consequente aumento de eficiência na gestão de matéria-prima e rentabilização do trabalho. Para isso, a compreensão do processo industrial típico é essencial pois permite a perceção dos pontos cruciais na produção, dos problemas típicos e soluções aplicadas.

A aplicação da técnica de deposição HVOF para otimização do processo de produção em geral, bem como para o possível desenvolvimento de novos produtos e aplicações em metal duro, são um fator de motivação extra. A integração no departamento de investigação, desenvolvimento e inovação (IDI) permitirá um aumento de competências profissionais e científicas na indústria do metal duro, bem como noutras indústrias associadas, como é exemplo a engenharia de superfícies.

Este documento apresenta sete capítulos, sendo iniciado por uma motivação para a elaboração desta dissertação. Segue-se um capítulo referente ao metal duro e processos associados. O capítulo 3 descreve a técnica HVOF, sendo de seguida apresentado no capítulo 4 o trabalho experimental, desde as etapas da produção à caracterização das amostras. No capítulo 5 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos nas diferentes abordagens exploradas neste trabalho. O documento é finalizado com as conclusões do estudo realizado e as sugestões para trabalhos futuros (capítulo 6) e com a bibliografia usada para a elaboração desta dissertação (capítulo 7).

2. Metal Duro

Neste capítulo será feita uma descrição sucinta do metal duro, sendo focados aspetos específicos do carboneto de tungsténio, os ligantes usados, os aspetos relacionados com a sua produção e as propriedades mecânicas.

2.1. Metal duro (WC-Co)

A obtenção do WC é realizada através da mistura de tungsténio e carbono em proporções estequiométricas. A mistura é submetida a altas temperaturas e através dum processo de carbonização por volta dos 1600 °C obtém-se o WC [7].

As fases possíveis de se observar no sistema W-C podem ser analisadas no diagrama de fases da Figura 3. O WC pode apresentar três estruturas diferentes: duas estruturas hexagonais correspondentes às fases W_2C e WC e uma estrutura cúbica (sub-estequiométrica) correspondente à fase $\alpha\text{-WC}_{1-x}$.

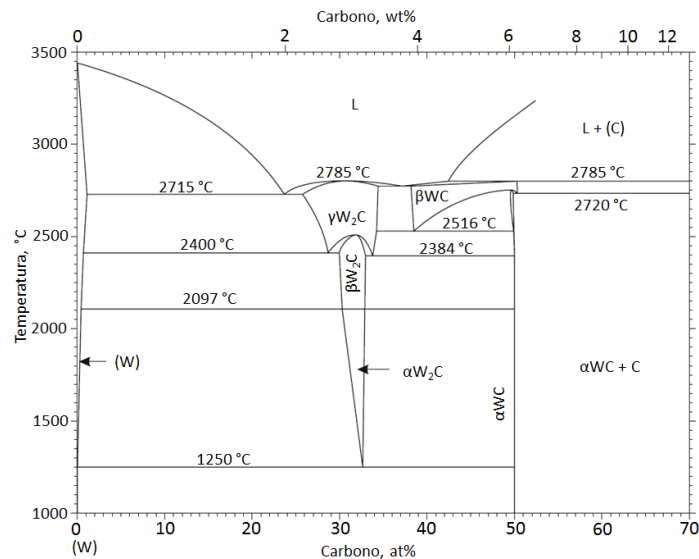


Figura 3 - Diagrama de fases W-C [8].

O WC apresenta propriedades físicas bastante interessantes, sendo de salientar o módulo de elasticidade, que apresenta valores da ordem dos 650 GPa e a condutividade térmica que é da ordem dos 120 W.m⁻¹.K⁻¹ [9]. A influência do tamanho de grão e a afinidade com o cobalto são características a destacar, pois estas permitem um controlo preciso das propriedades mecânicas.

O cobalto é o ligante mais usado na indústria do metal duro e isto deve-se ao facto deste apresentar uma boa molhabilidade e solubilidade no WC. Sendo o cobalto um metal dúctil, ao ser adicionado ao WC funciona como ligante, permitindo um aumento da tenacidade à fratura e contrariando assim a fragilidade mecânica intrínseca apresentada por este. Embora o cobalto seja o ligante que melhores propriedades concede ao metal duro, podem ser usados outros ligantes como o níquel (Ni), ligas de níquel-crómio (Ni-Cr) e ligas de ferro-níquel (Fe-Ni). Estas

tentativas de substituição do cobalto como ligante devem-se a fatores económicos, à escassez e toxicidade deste metal [10-12].

Os sistemas compostos por WC-Co são categorizados de acordo com a percentagem de cobalto e o tamanho de grão, uma vez que estes permitem controlar a ductilidade e dureza dos componentes, conseguindo-se uma vasta gama de propriedades mecânicas, tal como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas dos graus de metal duro mais utilizados na Durit.

ISO	Durit	WC (%)	Co (%)	Dureza (HV30)	Tenacidade à fratura ($\text{MN.m}^{-3/2}$)	Densidade (g/cm^3)
KD10	GD05	94,5	5,5	1700	10	14,95
KD20	GD10	94,0	6,0	1600	12	14,95
KD30	GD15	92,0	8,0	1540	12	14,50
KD40	GD20	90,0	10,0	1350	14	14,50

A utilização de secções verticais e secções verticais pseudo-binários dos diagramas de fases permite a identificação das temperaturas para as quais se encontra uma dada fase no sistema tendo em conta a percentagem de carbono, cobalto e temperatura. Na Figura 4 encontra-se a relação das fases em função da temperatura e percentagem de cobalto, no diagrama de fase binário Co-WC.

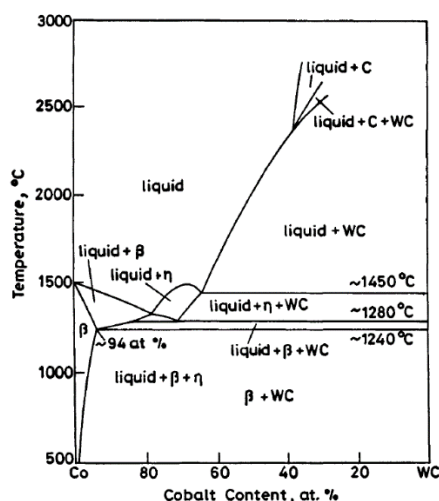


Figura 4 – Diagrama de fases do Co-WC [12].

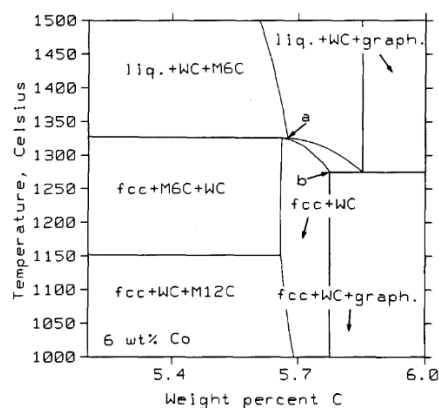


Figura 5 - Diagrama de fases pseudo-binário WC-6%Co. As letras a e b representam o mínimo e máximo de carbono [13].

Na produção de metal duro pretende-se que os componentes apresentem apenas duas fases, a fase dura constituída por grãos de WC e a fase ligante (cobalto). No entanto, em certas circunstâncias podem aparecer outras fases, como a fase eta (fase- η) e a grafite (Figura 5), sendo estas fases indesejáveis, porque influenciam negativamente as propriedades do metal duro. A fase- η resulta de um défice de carbono na composição enquanto a grafite é consequência de um excesso de carbono.

2.2. Processo de produção

Nesta secção será feita uma descrição dos processos usados para a produção de componentes de metal duro. Serão referidos aspetos relacionados com a produção dos pós, prensagem e a influência da mesma na contração do material. Será feita uma descrição mais pormenorizada relativamente à sinterização, devido à importância desta etapa e a sua influência nas propriedades finais. Serão ainda referidos aspetos de controlo intermédio através da avaliação das propriedades físicas.

Na Figura 6 encontra-se um fluxograma que esquematiza as diversas etapas do processo de produção do metal duro usado na empresa Durit.

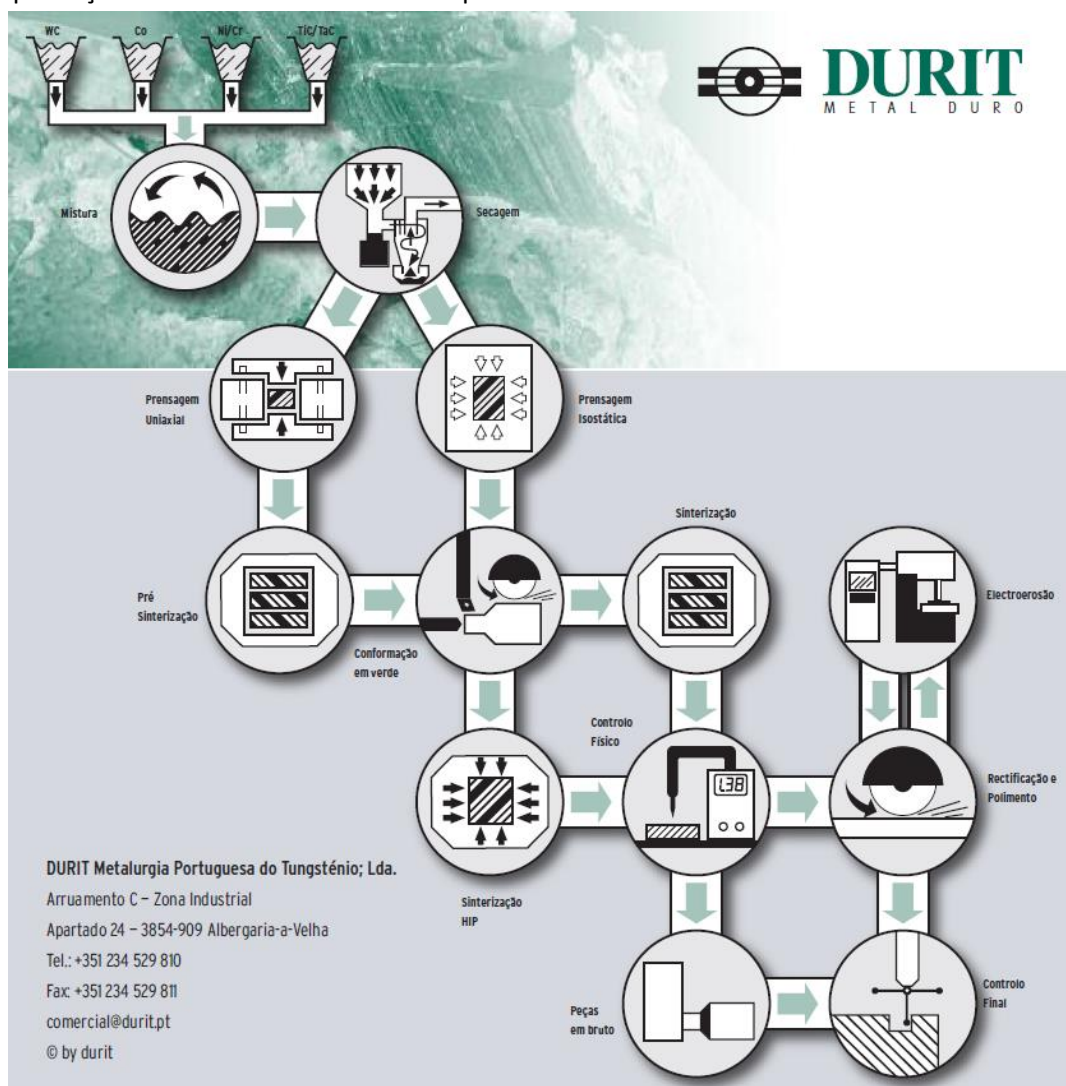


Figura 6 - Fluxograma representativo das etapas de produção de componentes de metal duro [14].

Cada uma das etapas do processo do material necessita de um controlo muito eficaz de vários parâmetros, de modo a conferir a qualidade final desejada.

2.2.1. Preparação dos pós

Sendo a percentagem de cobalto e tamanho de grão os principais fatores de alteração da dureza apresentada pelo metal duro, é necessário uma escolha cuidadosa da composição química tendo em consideração a aplicação final do componente. A escolha da aplicação considera a necessidade de resistência ao desgaste e corrosão.

Após o balanceamento, é iniciado o processo de moagem/mistura, o qual tem como objetivo a uniformização da distribuição dos carbonetos com o metal ligante [12]. Para isso, recorre-se a moinhos de bolas ou de atrito, apresentando estes últimos a vantagem do tempo de moagem ser mais curto, melhor mistura do material e de ser possível adição de carga durante o processo [12]. Na Figura 7 e Figura 8 encontra-se um esquema representativo e uma fotografia de um moinho de bolas, respetivamente.

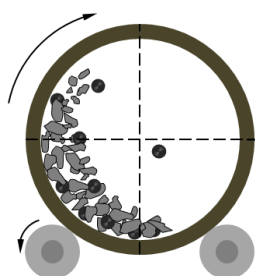


Figura 7 - Esquema de um moinho de bolas.



Figura 8 - Moinhos de bolas usados na Durit.

Os roletos (moentes) usados no processo de moagem são de metal duro, evitando assim contaminações. A eficiência deste processo é aumentada com a realização do mesmo em meio líquido [12], sendo que é usado álcool ou acetona, para evitar a oxidação do material. Um dos defeitos que pode ocorrer devido a uma moagem deficiente é a distribuição não uniforme de ligante, o que poderá dar origem a aglomeração de ligante. Estes defeitos são designados no caso específico do cobalto como “lagos” de cobalto [15].

A granulação dos pós é a etapa que permite obter grânulos aproximadamente esféricos com as mesmas propriedades (densidade aparente, fluidez, morfologia e distribuição granulométrica) para que sejam usados na prensagem uniaxial. Uma má granulação leva ao aparecimento de flutuações na densidade do compacto prensado, falta de fluidez e espaços vazios nas cavidades das ferramentas de prensagem. Existem dois métodos muito usados na indústria do metal duro para a realização do processo de granulação, granulação por rotação e atomização. O processo de atomização é o processo *state-of-the-art* usado em escala industrial [12, 16].

O processo de granulação por rotação é iniciado pela desagregação dos pós através de um peneiro vibratório, após o qual, o pó é colocado num tambor rotativo, onde o movimento de rotação induz a formação de grânulos esféricos. Este processo pode ser realizado com o auxílio de um *spray* (do mesmo líquido usado na moagem) aumentando assim a eficiência do processo de ligação dos pós finos, sendo o tamanho dos grânulos dependente da inclinação do tambor e tempo de permanência.

No processo de atomização, os pós em suspensão são pulverizados dentro de uma torre de atomização sendo aquecidos quando entram em contacto com a corrente de azoto (N_2). O aquecimento faz com que o solvente seja evaporado fazendo assim a secagem do pó. A pulverização dos pós permite que estes adquiram uma forma esférica e com distribuição de tamanho uniforme [12]. Nas Figura 9 e Figura 10 encontra-se um esquema genérico de um sistema de atomização e a fotografia do atomizador usado na Durit, respetivamente.

Na trajetória descendente dos pós, estes são encaminhados para o fundo da torre de atomização onde são recuperados. No entanto, os pós finos são arrastados pelo gás de exaustão (N_2) da torre de atomização, sendo recuperados no ciclone.

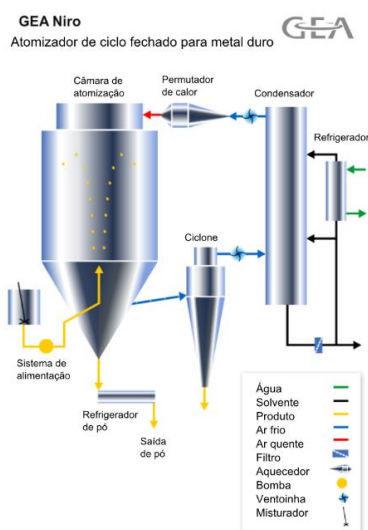


Figura 9 - Esquema de atomizador de ciclo fechado [17].



Figura 10 - Atomizador usado na Durit.

Após isso, o N_2 é conduzido até ao condensador, onde é feita a separação do álcool que ainda se encontra na corrente de N_2 através de um processo de condensação. Após a condensação é novamente aquecido através de um permutador de calor e injetado na câmara de atomização, voltando a iniciar-se novamente o ciclo. Este tipo de atomizadores são designados como atomizadores de ciclo fechado [12].

2.2.2. Prensagem e pré-sinterização

A prensagem é o processo que permite conferir ao pó uma dada forma, permitindo um aumento da compactação e um consequente aumento da densidade na ordem dos 60% [12]. A prensagem pode ser de dois tipos: unidirecional ou isostática. Os compactos obtidos por prensagem unidirecional necessitam de conter na sua composição um lubrificante (parafina) para que haja uma melhor compactação e o preenchimento total das cavidades das ferramentas [12]. Na Figura 11 encontra-se o esquema do mecanismo da prensagem unidirecional.

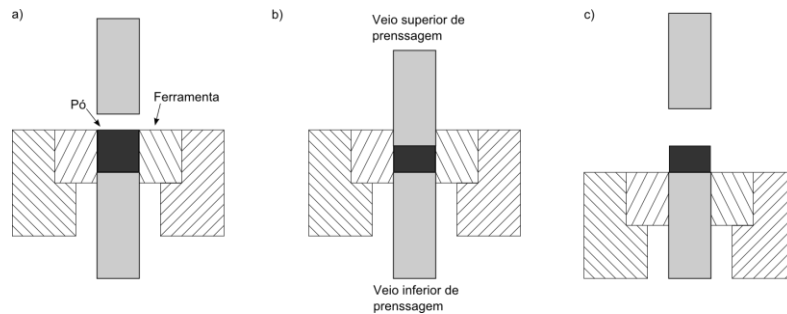


Figura 11 - Esquema do processo de prensagem unidirecional.

Neste tipo de prensagem o pó é colocado dentro da ferramenta (Figura 11, a) e a pressão é exercida pelo veio superior ou repartida pelos dois veios (Figura 11, b). Quando a prensagem termina, o veio superior sobe, juntamente com o veio inferior. Assim torna-se possível retirar o compacto da prensa (Figura 11, c).

Estes compactos requerem uma desparafinação (pré-sinterização) de modo a remover a parafina usada como lubrificante e conferir alguma rigidez mecânica ao material para que possa ser trabalhado mecanicamente [12].

Para determinadas aplicações é usada a prensagem isostática. Neste tipo de prensagem a compactação do pó é realizada em todas as direções obtendo-se uma distribuição de densidade bastante uniforme. Uma das principais vantagens deste tipo de prensagem é a possibilidade de realizar de uma maneira mais económica prensagem de compactos de maiores dimensões e de geometrias complexas. Na Figura 12 encontra-se o esquema da prensagem isostática.

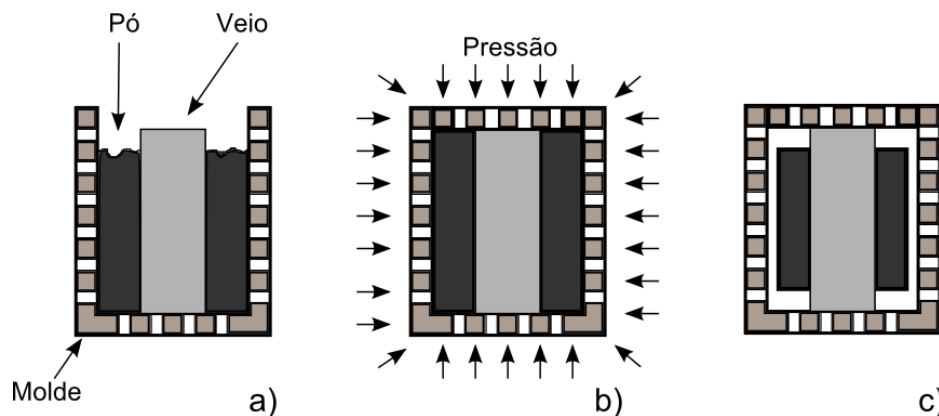


Figura 12 - Esquema do processo de prensagem isostática.

Este processo é iniciado com a colocação de uma membrana de borracha dentro de um molde metálico perfurado. De seguida o pó é colocado dentro da membrana e prensado manualmente (Figura 12, a). Após o molde estar cheio, o pó é isolado e introduz-se o conjunto no interior da prensa, sendo introduzida água a alta pressão (~1380 bar), sendo esta a responsável pela prensagem do pó (Figura 12, b). Após a prensagem é obtido um compacto de material pronto a ser trabalhado mecanicamente (Figura 12, c) [12].

2.2.3. Sinterização

O processo de sinterização é o processo mais importante nas indústrias baseadas em metalurgia de pós. Quando sujeitamos os compactos em verde a uma temperatura de aproximadamente 1455 °C que é cerca de metade da temperatura de fusão absoluta (no caso do metal duro), ocorre a formação de uma ligação química entre os grãos. A este processo chama-se sinterização [18-20] e é composto por várias fases, que estão representadas na Figura 13. A fase inicial ocorre no estado sólido. Nesta etapa as partículas do ligante encontram-se dispersas e com o aumento da temperatura por movimento de fluxo viscoso envolvem as partículas de WC. Este envolvimento das partículas de WC faz com que a energia interna do sistema baixe, adquirindo assim uma maior estabilidade [18-20].

Com o aumento da temperatura é promovida a segunda etapa de sinterização no estado sólido. Esta etapa requer que a temperatura esteja contida no intervalo dos 1050 aos 1100 °C para o metal duro. A esta temperatura, dá-se o rearranjo das partículas e a formação de zonas com diferentes densidades. Esta variação de densidade leva à aglomeração dos poros. Para temperaturas compreendidas entre os 1200 °C e o ponto eutético ocorrem reações químicas entre os carbonetos e o ligante. Estas reações são de dissolução-precipitação (terceira etapa) e permitem atingir a densificação total, fazendo assim com que a porosidade seja eliminada [18-20].

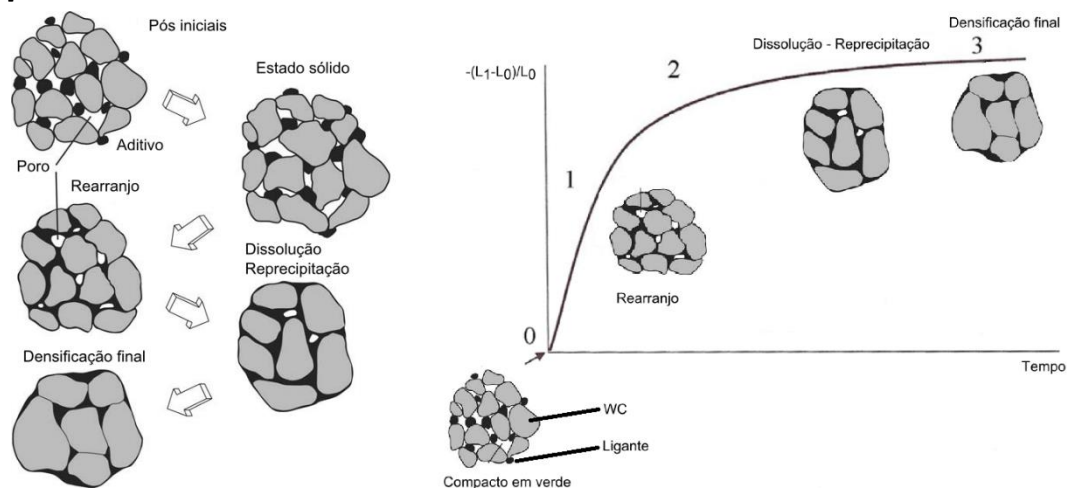


Figura 13 - Esquema das etapas de sinterização (à esquerda) e evolução temporal qualitativa da contração (à direita). Adaptado de [21, 22].

Na última etapa do processo de sinterização ocorre a formação de fase líquida entre os 1275 e os 1305 °C. A densificação do material geralmente ocorre antes do aparecimento da fase líquida, pelo que nesta fase de sinterização ocorrem essencialmente mudanças estruturais como o aumento do tamanho de grão, mudança de forma e redistribuição das duas fases do material (fase dura e ligante) [18-20].

2.3. Propriedades físicas

A qualidade do metal duro está intrinsecamente ligada às suas propriedades físicas, particularmente a percentagem de ferrite (FG), densidade (ρ), força coerciva (H_c), saturação

magnética e microestrutura. O FG permite tirar algumas conclusões sobre a presença de fase eta (fase- η), por outro lado a saturação magnética permite avaliar o balanço em carbono. Os valores de referência para aprovação dos banhos (lote de um dado grau) encontram-se tabelados segundo os critérios de qualidade da empresa [23].

A análise da microestrutura permite a identificação de fases indesejáveis como a fase- η ou grafite, que por serem frágeis colocam em causa o desempenho dos componentes. A fase- η é caracterizada por ter um déficit de carbono na composição química, contrariamente à grafite que consiste em excesso de carbono na composição [12]. A análise da microestrutura tem também como objetivo a avaliação do tamanho de grão, existência de aglomerações de ligante e porosidade. Na Figura 14 podemos observar alguns dos defeitos microestruturais descritos anteriormente.

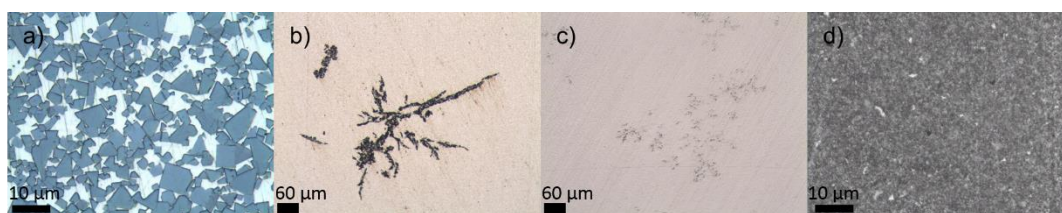


Figura 14 - a) Aspeto geral da microestrutura (WC – cinzento; ligante – azul); b) Fase- η ; c) Grafite; d) “Lagos” de cobalto.

A medição da força coerciva permite uma avaliação da existência de fase- η , no entanto, a principal função desta medição é averiguar o tamanho médio de grão [24, 25]. Os valores de referência encontram-se tabelados segundo os critérios de qualidade da Durit [23]. A determinação do H_c é conseguida através da aplicação de um campo magnético na amostra de modo a que esta fique completamente magnetizada. Após a amostra se encontrar neste estado, o campo é invertido no entanto os dipolos magnéticos do material (previamente alinhados) levam mais tempo a inverter a polaridade, levando ao aparecimento da curva de histerese magnética. A força coerciva é calculada através da diferença da magnetização remanescente¹ e da coercividade² [25].

O FG é uma medida do grau de ferromagnetismo apresentado pela amostra, quando esta é comparada com um material 100% ferromagnético³. O FG é usado para avaliação da presença de fase- η , pois a sua sensibilidade permite averiguar a quantidade de tungsténio dissolvido na fase ligante [26].

A saturação magnética é determinada tendo em conta a força com que uma amostra magnetizada é atraída por um campo magnético, sendo esta medida proporcional à quantidade de cobalto presente na amostra. Através da comparação do valor obtido com o valor do cobalto puro (161 emu/g) é possível averiguar a ocorrência de fase- η ou de grafite. Um valor mais baixo de saturação magnética indica um déficit de carbono [12, 26].

¹ Magnetização detetada na amostra, quando o campo aplicado é nulo.

² Valor do campo magnético quando a magnetização da amostra é nula.

³ Material com momento magnético espontâneo.

A medição da densidade permite uma verificação da composição química do material, sendo que uma densidade menor indica uma baixa percentagem de WC. A razão pela qual é possível assumir este facto, reside na diferença das densidades do WC e do cobalto, que são $19,0 \text{ g.cm}^{-3}$ e $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$, respetivamente [27, 28]. Para efetuar a medição da densidade o método usado é o método de Arquimedes que é regido pela equação 1,

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{m - m_a} \times \rho_{líquido} \quad (1)$$

onde m é a massa da amostra no ar, m_a a massa aparente da amostra e $\rho_{líquido}$ a densidade do líquido usado [29].

2.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de maior relevância na indústria do metal duro são a resistência à flexão, resistência à compressão, dureza e tenacidade à fratura, razão pela qual será realizada uma descrição destas grandezas físicas bem como uma descrição dos ensaios necessários para determinação das mesmas. Para a realização dos ensaios geralmente usam-se provetes padrão que devem ter forma e dimensões normalizadas.

O ensaio de flexão é um ensaio vulgarmente usado no estudo de materiais frágeis como o metal duro, o qual permite determinar a tensão de rutura e o módulo de elasticidade à flexão. Neste ensaio coloca-se o provete apoiado em dois pontos distanciados por L , sendo de seguida aplicada uma força vertical no ponto médio dos dois pontos de apoio ($L/2$). A velocidade de aplicação é um fator a ter em conta, pois esta velocidade influencia os valores obtidos. Na Figura 15 podemos ver o esquema de aplicação do ensaio de flexão de três pontos [30].

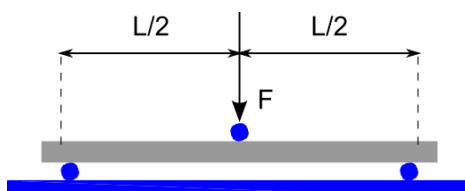


Figura 15 - Esquema representativo do ensaio de flexão. Adaptado de [30].

Ao aplicarmos a força sobre o provete vamos provocar a rutura do material (M_r) sendo este valor relacionado pela equação 2,

$$M_r = \frac{2,55 F_{max} L}{d^3} \quad (2)$$

em que F_{max} é a força máxima aplicada no provete, L a distância entre pontos e d é o diâmetro do provete, sendo que esta expressão é referente a provetes cilíndricos [30].

A dureza é uma propriedade física que mede a resistência à deformação superficial e é determinada forçando um indentador a penetrar na superfície do material. Este método apresenta uma elevada simplicidade de implementação bem como custos reduzidos. Nos ensaios de dureza a aplicação de uma carga sobre uma amostra, deixa uma marca que ao ser relacionada com a carga permite calcular o valor de dureza. Existem vários tipos de ensaios de

dureza, destacando-se o método de Brinell, Vickers e Rockwell. Estes métodos seguem normas bem definidas no que se refere à forma e natureza dos indentadores e das forças aplicadas [30].

No método de Vickers é usada uma pirâmide de diamante quadrangular que tem um ângulo entre faces de 136° [31]. Na Figura 16 e Figura 17 encontra-se representado o esquema de um sistema de indentação e da marca deixada na amostra, respetivamente.

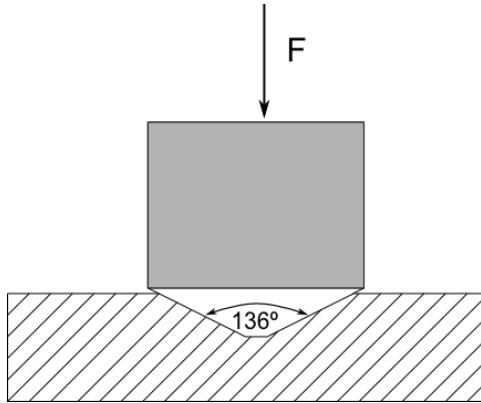


Figura 16 - Esquema do processo de indentação do tipo Vickers.

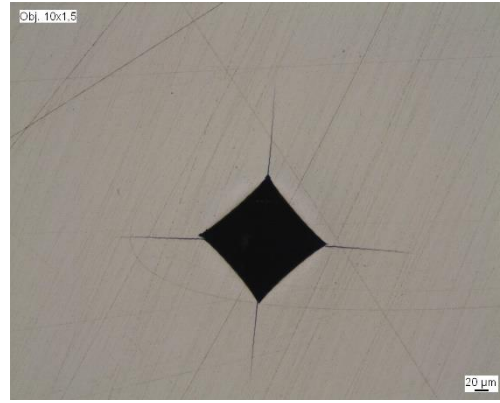


Figura 17 - Fotografia da indentação para medição da dureza HV30.

Tendo em conta o formato quadrangular da pirâmide e o ângulo entre as faces laterais, podemos determinar a dureza pela expressão da equação 3,

$$HV = 0,1891 \frac{P}{d^2} \quad (3)$$

em que P é a pressão exercida e d o valor da diagonal da indentação.

O método de Vickers é o mais usado para determinar a dureza do metal duro, visto que este permite medir durezas extremamente elevadas. Além disso, sendo o indentador de diamante, apresenta uma deformação quase nula. É também um método extremamente eficaz e pode ser aplicado em amostras de praticamente qualquer espessura [30, 31].

As fissuras provocadas pela indentação permitem avaliar a tenacidade à fratura do material através do método de Palmqvist, sendo esta calculada com a equação 4,

$$K_{IC} = 0,0889 \sqrt{\frac{HV \times F}{L_i}} \quad (4)$$

em que HV é a dureza Vickers em N/mm^2 , F é a carga aplicada na indentação em Newton e L_i é a soma das fissuras provocadas pela indentação [32].

3. Projeção térmica – HVOF

Os processos de deposição térmica consistem na projeção de partículas de um dado material contra um substrato, formando assim um filme sobre ele. A deposição destes filmes tem como objetivo alterar as propriedades superficiais de uma peça como a resistência ao desgaste ou a resistência química. Neste capítulo serão descritos alguns dos fenômenos inerentes à projeção térmica HVOF, em particular os fatores físicos presentes na adesão das partículas/filme ao substrato, bem como a explicação do funcionamento e características do equipamento.

A deposição térmica é realizada com o recurso a uma tocha de deposição, cuja geometria influencia fortemente os parâmetros de deposição e consequentemente as características do filme depositado. Na Figura 18 podemos visualizar o esquema de uma tocha de deposição por HVOF.

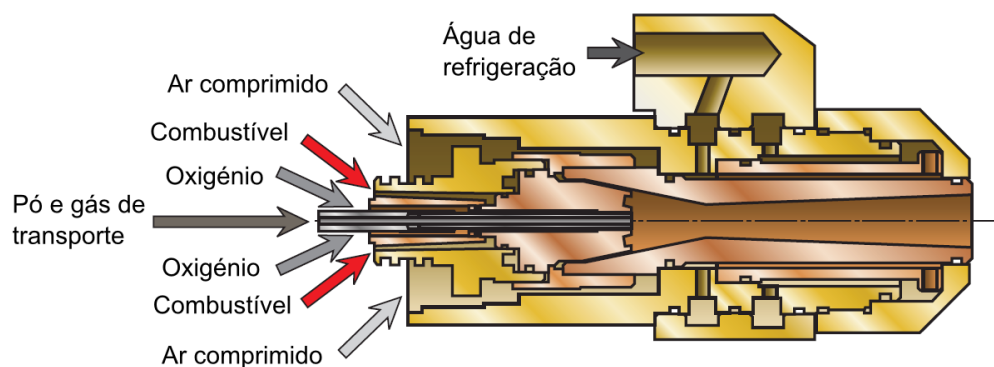


Figura 18 - Esquema genérico de uma tocha de deposição. Adaptado de [33].

O processo decorre numa câmara, designada como câmara de combustão, onde são introduzidos um gás ou líquido combustível e oxigénio. Ao dar-se a ignição desta mistura ocorre um aumento da temperatura (5500 K) e um consequente aumento de pressão. Este aumento de pressão cria um jato de projeção através do bocal cuja velocidade atinge valores de Mach 5. As elevadas temperaturas do processo exigem um arrefecimento do bocal através de água e ar comprimido. Axialmente ao bocal é introduzido um gás de transporte (geralmente azoto ou argon), que conduz o pó até este ser submetido à pressão existente no bocal sendo assim projetado a elevadas velocidades (superiores a 1000 m/s) contra o alvo [34, 35].

A elevada velocidade de projeção das partículas provoca um aumento da adesão e coesão do filme relativamente a outros métodos de projeção térmica. Outra característica importante desta técnica é a temperatura a que as partículas são sujeitas, que é relativamente baixa (3300 °C) o que provoca um decréscimo da oxidação das partículas [34, 35].

Nos processos de deposição térmica, as partículas com a forma aproximadamente esférica são aceleradas em direção ao substrato e ao chocarem com o substrato sofrem uma deformação ficando achatadas e alongadas. Na Figura 19 encontra-se esquematizada o *splat* de uma partícula. Este *splat* é dependente do estado de fusão das partículas bem como da

temperatura do substrato, que determina se a solidificação ocorre mais rápida ou mais lentamente [34].



Figura 19 - Esquema de splat de uma partícula.
Adaptado de [34].

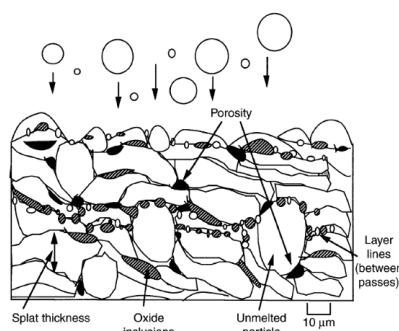


Figura 20 - Estrutura de um filme obtido por projeção térmica [34].

A formação de poros nos filmes projetados termicamente, geralmente, é consequência de se encontrarem na sua constituição partículas cuja energia não foi suficiente para se encontrarem num estado de amolecimento na altura do embate com o substrato, o que leva a um *splat* ineficaz. Assim, o preenchimento de todos os espaços vazios torna-se menos provável, pelo que é necessário um controlo a nível de velocidade e tempo de permanência das partículas na chama relacionando-se este tempo com a distância de projeção. Outra das ações adotadas de modo a reduzir a porosidade é a realização da projeção com um ângulo de aproximadamente 90°, para que não haja a formação de sombras durante a deposição [34].

A interação das partículas com o meio ambiente e o aumento da temperatura das mesmas leva a que possa ocorrer a oxidação das partículas, que ficam inseridas no filme sob a forma de lamelas pretas. Uma das maneiras de reduzir a oxidação das partículas passa por baixar a temperatura durante o processo, bem como a substituição de uma atmosfera reativa, por um gás inerte. A redução da temperatura pode ser conseguida através de um sistema de refrigeração [34].

Os defeitos estruturais referidos anteriormente (Figura 20) são indesejáveis, pois provocam uma degradação das propriedades mecânicas do filme, em particular a porosidade leva a um decréscimo na resistência ao desgaste por parte do filme, ou seja, um decréscimo na dureza. Por outro lado, as inclusões de óxido aumentam a dureza mas provocam uma diminuição na ductilidade do material, tornando-o mais frágil (comportamento cerâmico). Outra das consequências deste tipo de defeitos é a diminuição da coesão do filme [34].

A adesão e coesão dos filmes são dos parâmetros mais importantes, pois podem inviabilizar a sua utilização. A ligação entre o substrato e o filme e entre partículas são afetadas por diversos fatores, como a ancoragem mecânica, tensões no filme, rugosidade do substrato e grau de limpeza [34].

A adesão entre dois materiais em duas superfícies pode ser avaliada através do teste de adesão (*pull-off test*) onde é colocada uma cola entre as duas superfícies de um cilindro metálico e o filme. O teste consiste na realização de um ensaio de tração de forma a determinar a força

para a qual ocorre o rompimento seja do filme, do adesivo ou separação do filme e do substrato pela interface [36]. Na Figura 21 encontra-se esquematizado uma variante deste teste, onde foram usados dois adesivos.

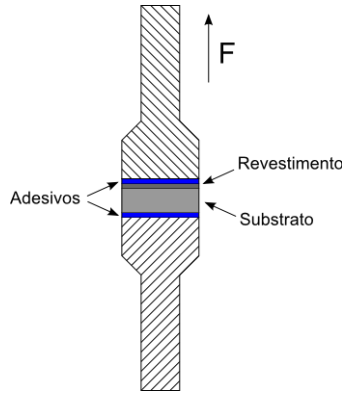


Figura 21 - Variante do método de "pull-off test", com dois adesivos. Adaptado de [36].

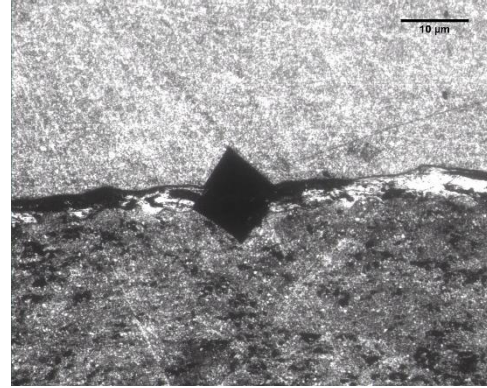


Figura 22 - Teste de adesão, através do método de indentação.

Quando o ensaio de tração não é passível de ser implementado, usa-se o método da indentação para a determinação da adesão dos filmes ao substrato. Neste método utiliza-se um durómetro para aplicação de uma indentação na interface entre o filme e o substrato (Figura 22) [37]. A carga é aumentada até se verificar a formação de uma fissura na interface entre o revestimento e o substrato, sendo que a relação que rege este fenómeno é dada pela equação 5,

$$a = \alpha P^n \quad (5)$$

em que P é a pressão exercida, n é uma função da espessura do filme, a o comprimento da fissura e α é uma constante de proporcionalidade [37]. Em gráficos bilogartimos são representadas as relações $\ln\left(\frac{d_i}{2}\right)$ e $\ln(a)$ em função da carga aplicada, $\ln(P)$, em que d_i é a diagonal do indutor de Vickers e P a carga aplicada. A representação dos pontos experimentais dá origem a duas retas, uma referente ao gráfico de $\ln\left(\frac{d_i}{2}\right)$ em função de $\ln(P)$ e outra de $\ln(a)$ em função de $\ln(P)$. Sendo que a interseção das duas retas indica-nos qual é a carga crítica (P_c) ou seja a carga para a qual ocorre o aparecimento de fissuras [37].

4. Trabalho experimental

Neste capítulo será realizada uma descrição pormenorizada de todo o procedimento experimental envolvido neste trabalho. Serão descritos os procedimentos e parâmetros sobre a preparação das amostras, prensagem, ciclos de sinterização, deposição térmica, tratamentos térmicos e caracterização por microscopia ótica e eletrônica. Por fim, serão apresentados os resultados relativos aos ensaios mecânicos e analisada a eficácia de aplicação num protótipo.

4.1. Preparação das amostras

As amostras selecionadas para este estudo pertencem ao grau GD10, que é categorizado como grau duro devido à baixa percentagem de cobalto (6%). Este grau é considerado de referência na indústria do metal duro (ISO – k20), sendo esta uma das motivações para o seu estudo uma vez que se pretende fazer uma generalização quanto à possibilidade da utilização desta tecnologia. As amostras apresentam duas geometrias diferentes, barras paralelepípedicas e cilindros com um furo. A variação de geometria tem como objetivo a representatividade de componentes fabricados na Durit.

A preparação das amostras foi iniciada com a prensagem de uma barra paralelepípedica a partir da qual serão retiradas amostras mais pequenas. Para o efeito foi usado um molde com as dimensões de 120×40×300 mm³. Na Figura 23 encontra-se o esquema do compacto após a prensagem.

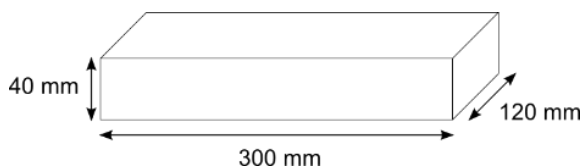


Figura 23 - Esquema representativo da barra antes da sinterização.

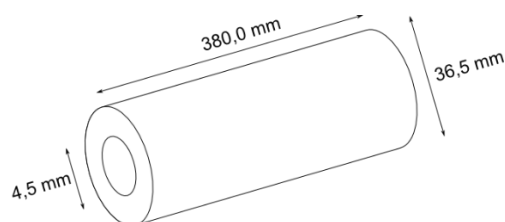


Figura 24 - Esquema representativo do cilindro antes da sinterização.

O equipamento usado na prensagem das barras foi uma prensa isostática, tendo sido aplicada uma pressão de 1384 bar. O grau usado continha na sua composição parafina, sendo assim necessário realizar a desparafinação da barra. Esta operação foi realizada num forno da marca Sintervac Furnace® a uma temperatura de 750 °C durante 12 horas. O programa escolhido tem em consideração as peças que se encontram no forno, pelo que o tempo deve ser ajustado às mesmas. Na Figura 25 e Figura 26 encontram-se fotografias da prensa isostática e do forno usado na desparafinação, respetivamente.



Figura 25 - Fotografia da prensa isostática usada na prensagem das barras.



Figura 26 - Fotografia do forno usado na desparafinação das barras.

Realizada a etapa de desparafinação, é iniciada a conformação das amostras. As barras são cortadas numa máquina de disco e posteriormente retificadas num equipamento convencional, sendo que as ferramentas usadas no corte e desbaste são revestidas a diamante. O resultado final são 13 placas com as dimensões $122,5 \times 73,5 \times 8,0 \text{ mm}^3$. Estas dimensões são superiores às dimensões pretendidas, uma vez que no processo de sinterização o material vai sofrer uma contração de cerca de 22,5% [38].

As amostras cilíndricas foram obtidas a partir de cilindros $380,0 \times 36,5 \text{ mm}^2$ com um furo de 4,5 mm (Figura 24), as quais foram prensadas numa prensa isostática denominada *dry-bag* (prensagem isostática a seco). Estes cilindros também foram sujeitos ao mesmo processo de desparafinação, após o qual, foram cortados em amostras com as dimensões de $62,3 \times 24,7 \times 6,2 \text{ mm}^3$ referentes respetivamente à altura, diâmetro exterior e diâmetro do furo.

4.2. Sinterização dos compactos em verde

Os ciclos de sinterização usados devem ser adequados aos compactos, ou seja, dependendo da dimensão e forma dos compactos podem ser necessários ciclos de sinterização mais longos, taxas de aquecimento mais lentas e vários patamares a temperatura constante. Estes patamares têm o objetivo de permitir uma melhor densificação do compacto e alívio de tensões. Nas amostras estudadas foi usada uma sinterização do tipo *SinterHIP*, ou seja, após o patamar de sinterização houve a injeção de árgon a uma pressão de 30 bar (mantendo-se a temperatura), o que permite obter uma densificação na ordem dos 100%. Na Figura 27 encontra-se o esquema do ciclo de sinterização genérico do tipo *SinterHIP* usado nas amostras.

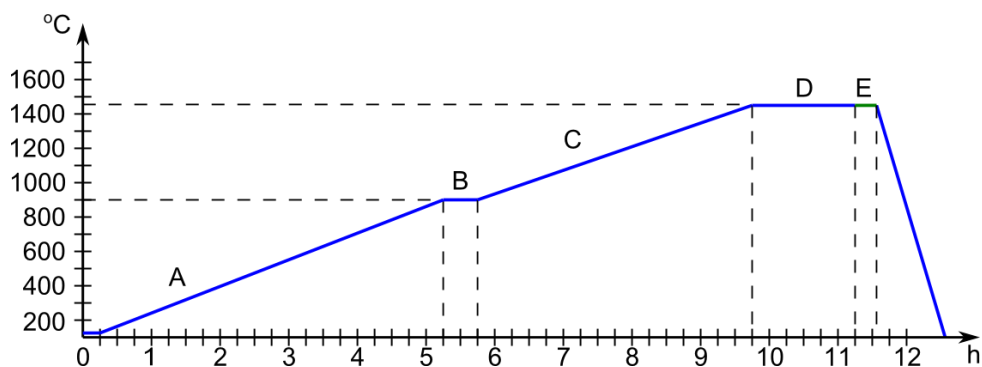


Figura 27 - Esquema genérico do ciclo de sinterização do tipo SinterHIP usado nas amostras.

As rampas de aquecimento (A, C) têm taxas de aquecimento relativamente baixas (na ordem de 2,5 °C/min) e os patamares a temperatura constante (B, D) são patamares de alívio de tensões e permitem que a densificação dos compactos seja adequada. O patamar a temperatura mais alta (D) é designado por patamar de sinterização ao qual se segue a injeção de argon (E). O arrefecimento é feito de acordo com a inércia térmica do forno.

4.3. Projeção térmica

Antes de ser efetuada a deposição térmica, as amostras foram preparadas de modo a ficarem com diferentes acabamentos superficiais, polido, retificado normal, riscado por jato de areia e em bruto. Esta variação de acabamento tem o objetivo estudar qual o tipo de rugosidade mais adequado à projeção térmica.

A projeção térmica foi realizada em duas etapas distintas: deposição de uma camada intermetálica de níquel-alumínio (NiAl) e a deposição do filme de WC-12%Co. Os graus comerciais existentes para projeção térmica não existem em todas as composições químicas, sendo o WC-12%Co o mais que apresenta uma composição química mais próxima dos provetes usados. A camada intermetálica tem como objetivo favorecer a adesão do filme de WC-12%Co. Esta camada de interligação foi depositada por duas técnicas, EAWS – *Electric Arc Wire Spray* e APS – *Atmospheric Plasma Spraying*. A utilização de duas técnicas diferentes tem como objetivo a obtenção de três camadas de interligação com diferentes características, diferentes espessuras e uniformidade. A variação dos parâmetros foi realizada de forma independente permitindo assim o cruzamento dos dados. As decisões da sequência da variação dos parâmetros foi realizada após avaliação dos primeiros resultados. Os parâmetros de deposição são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de deposição da camada de interligação NiAl.

Tensão (V)	Corrente (A)	Pressão (psi)	Distância de projeção (mm)	Velocidade de translação (m/s)	Incremento (mm)
EAWS					
29/30	150	4,5	170	0,8	6
29/30	150	4,5	120	0,8	6
APS					
62	500	1,5	120	0,8	6

Os parâmetros da tabela anterior referem-se à tensão aplicada aos arames dos metais a depositar formando assim um arco elétrico, corrente que os atravessa e pressão do ar (EAWS) ou argon (APS) que promove a projeção. A distância de projeção é a distância entre a pistola e o alvo e velocidade de translação descreve a velocidade com que a pistola percorre o alvo, sendo o incremento a distância que esta percorre na direção perpendicular à translação.

A deposição do filme WC-12%Co foi realizada através da técnica de HVOF. O pó usado na deposição pertence à Oerlikon®, cujo tamanho das partículas está compreendido no intervalo de 15 a 45 µm. Os parâmetros de deposição do filme de WC-12%Co foram os apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela de parâmetros da deposição térmica por HVOF.

Fluxo de ar (l/min)	Oxigênio (l/min)	Fluxo de combustível (propano - C ₃ H ₈) (l/min)	Pó (g/min)	Distância de projeção (mm)
375	240	68	80-90	250

A velocidade de translação do robô e o incremento são de 0,8 m/s e 6 mm, respetivamente. Entre cada ciclo as amostras eram analisadas com o objetivo de as retirar após a evidência de destacamento do filme. As espessuras para as diferentes amostras encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Espessuras obtidas por projeção térmica.

Forma	Superfície	NiAl Espessura (mm)		WC-Co Espessura (mm)
		EAWS	APS	
Placas	Polida (R _a =0,05 mm)	0,10		0,39
	Retificada (R _a =0,6 mm)	0,08		0,42
	Jato/Riscada	0,11		0,32
	Bruto	0,09		0,35
Cilindros	Polida (R _a =0,05 mm)	0,10		0,21
	Bruto	0,10		0,10
	Polida (R _a =0,05 mm)	0,00		0,15
	Bruto	0,00		0,38
Placas	Polida (R _a =0,05 mm)	0,06		0,45
	Bruto	0,05		0,44
	Polida (R _a =0,05 mm)		0,10	0,45
	Bruto		0,09	0,28

A temperatura medida nas primeiras 4 amostras (Tabela 4) foi de 135 °C, enquanto que as restantes amostras não atingiram temperaturas superiores a 100 °C. As deposições foram divididas em três fases distintas. Na primeira fase procedemos à identificação de qual o melhor acabamento usando as primeiras 4 amostras da Tabela 4. As fotografias da Figura 28 são representativas de todas as amostras retangulares obtidas para proceder aos ensaios de ressinterização.

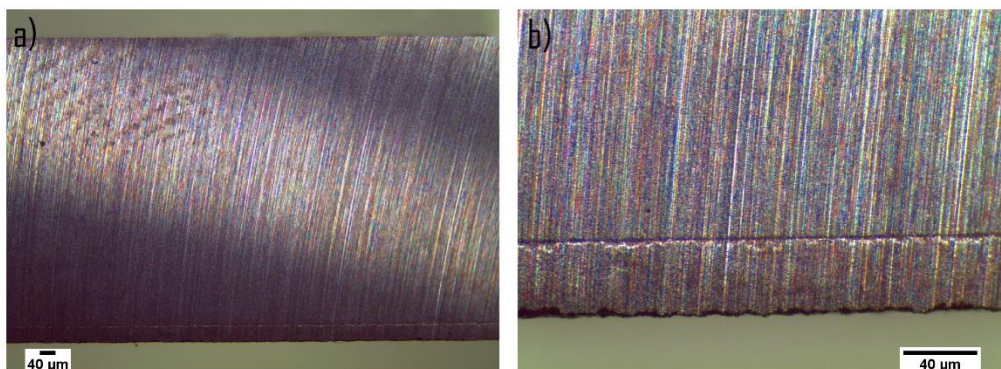


Figura 28 - Aspeto geral das amostras antes da ressinterização. a) Imagem a 8x; b) imagem a 35x.

É possível verificar a uniformidade do filme relativamente à espessura, bem como a identificação da interface entre o substrato e o filme.

4.4. Ressinterização

Após a deposição dos filmes de NiAl e de WC-Co, as placas foram cortadas por eletroerosão em amostras mais pequenas, permitindo assim que estas fossem sujeitas a diferentes processos de ressinterização. Este processo teve como objetivo promover a difusão da camada de interligação e ligar metalurgicamente as partículas do filme entre si, bem como ligá-las às partículas do substrato. Foram definidas 4 temperaturas de ressinterização, sendo elas 1100, 1200, 1383 e 1455 °C. As temperaturas foram escolhidas com base nas temperaturas das etapas de sinterização, sendo que às temperaturas de 1383 e 1455 °C já existe fase líquida. Estes últimos valores são temperaturas típicas usadas no processo produtivo.

O ciclo de sinterização do tipo *SinterVac* é realizado num forno em atmosfera de vácuo e no qual não há qualquer injeção de argón após o término do patamar de sinterização.

Na Figura 29 é apresentado um esquema de identificação das amostras usadas na discussão de resultados baseado nas características das amostras.

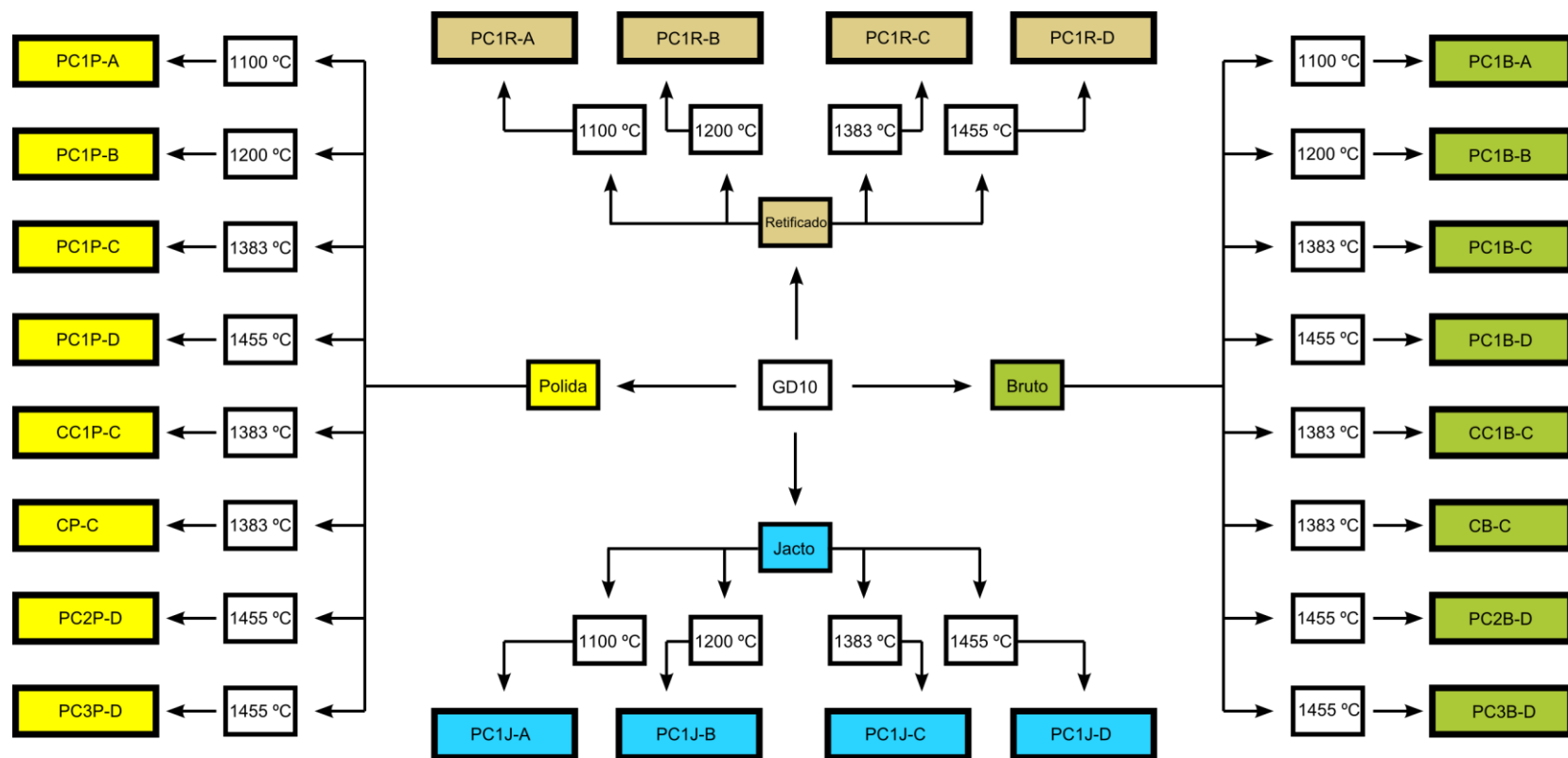


Figura 29 - Esquema de identificação das amostras em função dos parâmetros estudados.

A identificação das amostras obedece ao seguinte esquema:

- A primeira letra distingue as placas (P) dos cilindros (C);
- A camada de interligação de NiAl é identificada através de:
 - C1 – EAWS (0,1 mm de espessura);
 - C2 – APS (0,1 mm de espessura);
 - C3 – EAWS (0,05 mm de espessura);
 - Ausência de camada de interligação leva à supressão dos caracteres da segunda posição;
- A terceira letra identifica o acabamento da superfície (P-polida, B-bruto, R-retificada e J-jato/riscada);
- A última letra representa a temperatura de ressinterização (A – 1100 °C, B – 1200 °C, C – 1383 °C e D – 1455 °C).

Todos os ciclos de sinterização são típicos, com o patamar de alívio de tensões aos 900 °C. As sinterizações às temperaturas de 1100 e 1200 °C foram do tipo *SinterVac* e às temperaturas de 1383 e 1455 °C foi do tipo *SinterHIP*. Esta diferença deve-se aos diferentes equipamentos sinterização usados. A pressão de argon injetado na sinterização do tipo *SinterHip* foi de 20 e 30 bar, para as temperaturas de 1383 e 1455 °C, respetivamente.

Foram ainda testados revestimentos de WC-12%Co e WC-10%Ni em 3 protótipos de modo a avaliar a implementação do método em peças reais. Na Figura 30 podemos ver fotografias dos protótipos usados.

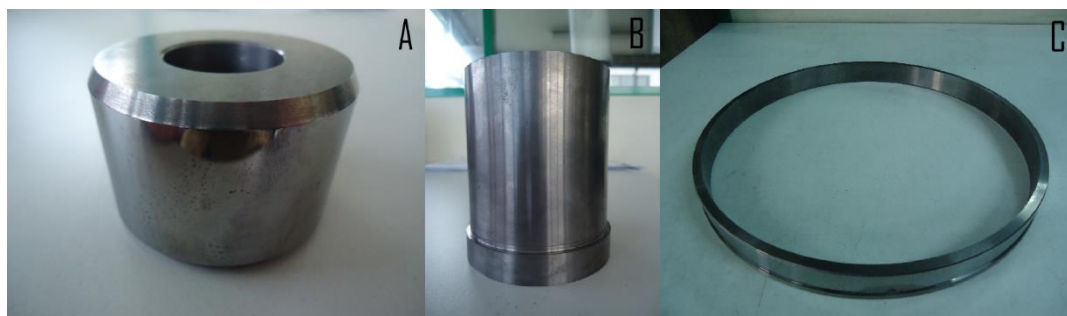


Figura 30 - Fotografias dos protótipos usados para deposição. WC-6%Co (A e B); WC-7%Ni ©.

Nos protótipos A e B procedeu-se à projeção de modo a aumentar o diâmetro exterior da peça permitindo assim corrigir um défice dimensional. Por outro lado, no protótipo C cuja composição era WC-7%Ni realizou-se uma projeção localizada de modo a tentar eliminar um poro presente na superfície do anel.

Os protótipos foram escolhidos considerando a sua geometria cilíndrica e com base nos defeitos. O facto da escolha abranger modelos tão diferentes e com defeitos distintos permite uma maior abrangência dos resultados.

5. Resultados e discussão

Nesta secção serão avaliadas características como porosidade, fases indesejáveis (fase- η e grafite) e evolução do filme em função dos tratamentos térmicos aplicados. Além da avaliação e definição de qual a melhor temperatura de ressinterização e o melhor acabamento superficial, serão também discutidas questões quanto à influência da camada intermetálica. Assim, será possível definir qual o processo a aplicar na recuperação de componentes. Serão ainda analisados e discutidos os resultados obtidos nos protótipos.

5.1. Microscopia ótica

Estudo do efeito do acabamento superficial e da temperatura de ressinterização

Todas as fotografias foram obtidas com uma ampliação de 150 \times . Os ensaios de ressinterização das placas tratadas a 1100 °C independentemente do tipo de acabamento superficial (PC1P-A, PC1B-A, PC1J-A e PC1R-A) levaram ao aparecimento de fissuras na amostra com acabamento riscado (PC1J-A). Após a retificação e polimento das amostras, estas foram analisadas no microscópio ótico. As imagens encontram-se presentes na Figura 31.

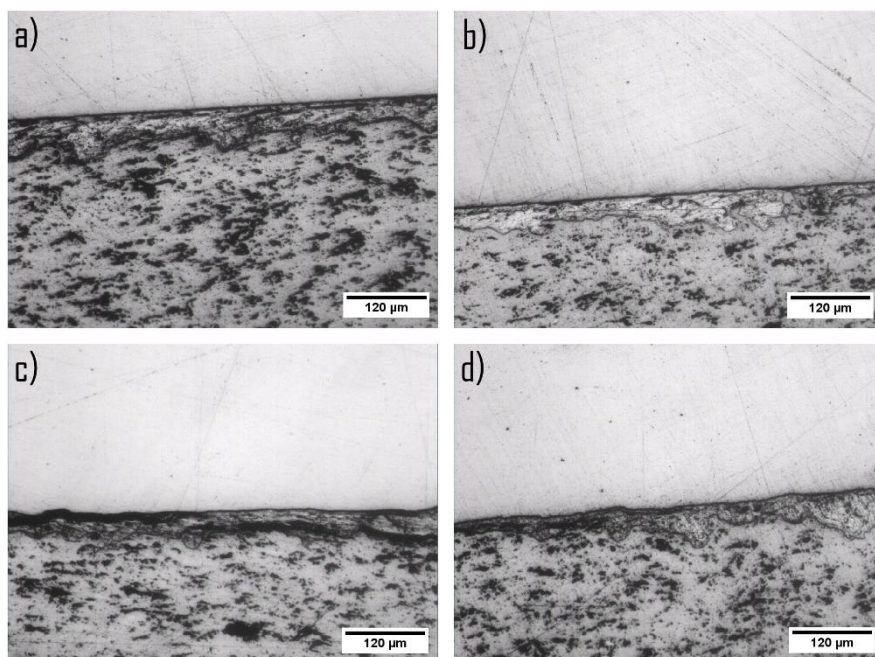


Figura 31 - Fotografias de microscopia ótica das placas ressinterizadas a 1100 °C em função do acabamento superficial. a) Polido (PC1P-A), b) Retificado (PC1R-A), c) Jato (PC1J-A) e d) Bruto (PC1B-A).

Da análise das imagens obtidas, podemos verificar que à temperatura de 1100 °C é detetada na interface a camada de NiAl. No entanto, em certos pontos parece existir difusão parcial entre a camada de interligação e o substrato. Verifica-se também que a esta temperatura não houve sinterização do filme, sendo detetada porosidade e partículas oxidadas [34]. Verificou-se também que a placa, cujo acabamento é de jato/riscado (PC1J) fissurou. Face a estes resultados,

as amostras PC1J-A, PC1J-B, PC1J-C e PC1J-D foram retiradas dos ensaios experimentais posteriores.

As amostras retificada e com o acabamento em bruto ressinterizadas a 1200 °C (PC1R-B e PC1B-B, respetivamente) apresentaram algumas fissuras. No entanto, procedeu-se à análise por microscopia ótica a fim de determinar o efeito da temperatura na difusão da camada de NiAl e sinterização do filme. Na Figura 32 podemos observar os resultados obtidos.

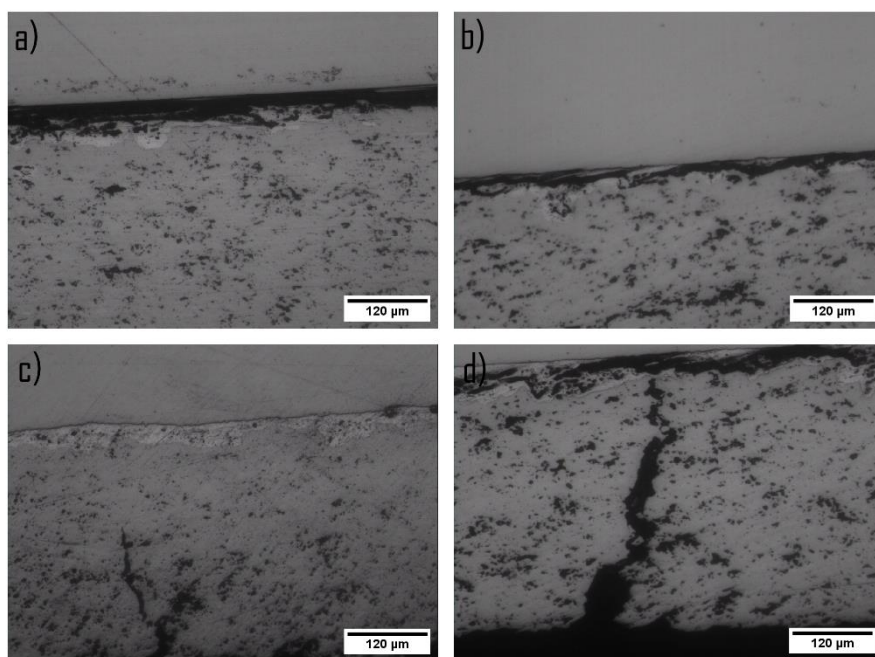


Figura 32 - Fotografias de microscopia ótica das amostras ressinterizadas a 1200 °C. a) Polido (PC1P-B), b) Retificada (PC1R-B), c) Bruto (PC1B-B), d) fissura da amostra PC1R-B.

Analisando as amostras ressinterizadas a 1200 °C e com o acabamento polido, retificado e em bruto (PC1P-B, PC1R-B e PC1B-B) verifica-se a presença da camada de NiAl na zona da interface, ou seja, a temperatura de 1200 °C também não foi suficientemente alta para promover a difusão total destes elementos e assim conseguir a supressão desta camada. Relativamente à temperatura de 1100 °C observa-se uma melhoria a nível da sinterização do filme, contudo, este ainda apresenta poros, sendo no entanto visíveis agora zonas com aspeto uniforme mais características de metal duro sinterizado. Nas fotografias c e d da Figura 32 podemos identificar as fissuras desenvolvidas no filme.

Após a sinterização à temperatura de 1383 °C, as amostras cujo acabamento é polido, retificado e em bruto (PC1P-C, PC1R-C e PC1B-C) apresentaram danos estruturais consideráveis, como fissuras e destacamento do filme. Na Figura 33 podemos ver dois exemplos dos danos apresentados pelas amostras.

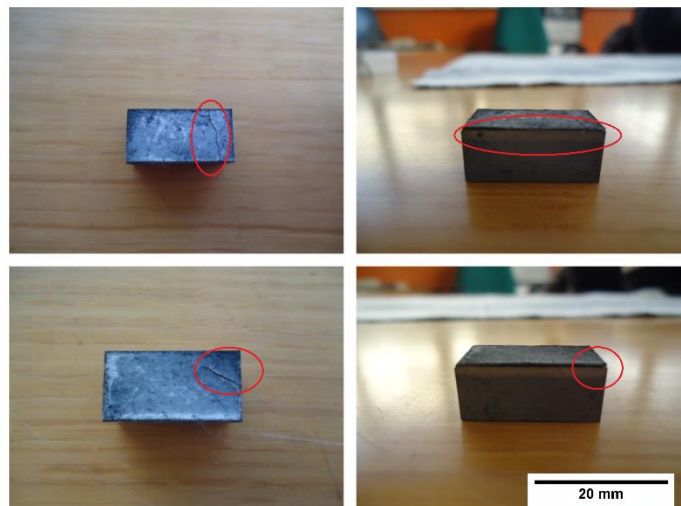


Figura 33 - Fotografias dos danos estruturais das amostras ressinterizadas à temperatura de 1383 °C.

Observando a Figura 33, além da existência de fissuras e destacamento dos limites verificamos a existência de uma alteração de coloração perto da interface do substrato com o filme. Esta diferença de coloração pode indicar a existência de difusão pelo que foi realizada a retificação e polimento das amostras para proceder a análise por microscopia ótica sendo os resultados apresentados na Figura 34.

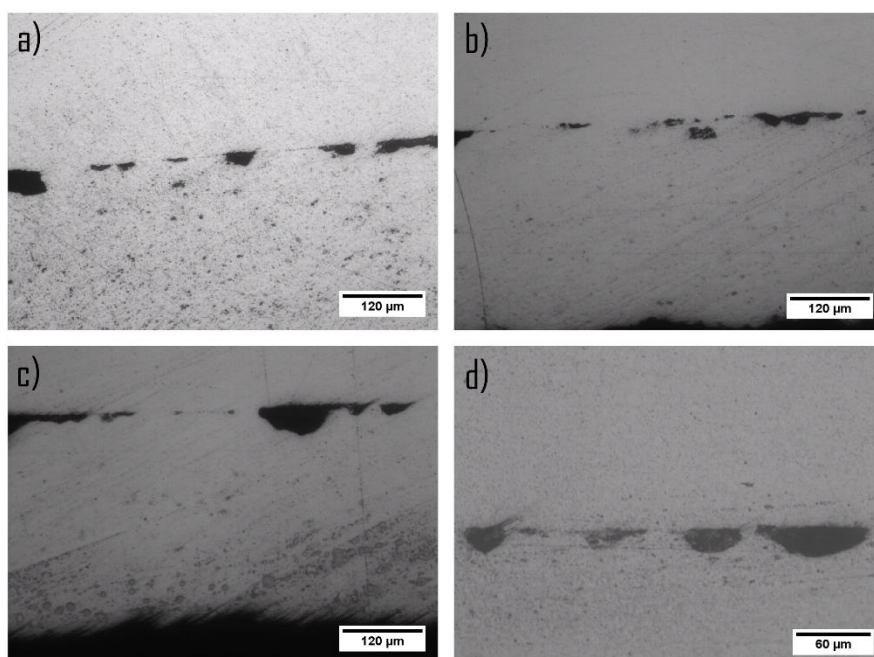


Figura 34 – Fotografias de microscopia ótica das amostras ressinterizadas a 1383 °C. a) Polido (PC1P-C), b) Retificado (PC1R-C), c) Bruto (PC1B-C), d) PC1B-C (300x).

Não obstante o destacamento do filme, os resultados obtidos à temperatura de 1383 °C mostram uma densificação quase total do filme. No entanto, observa-se a presença de óxidos e porosidade. A camada de interligação de NiAl não é detetada oticamente, pelo que aponta para uma difusão completa. No entanto, existem locais em que não se formou ligação metalúrgica

deixando zonas porosas na interface. A porosidade observada na interface apresenta um perfil semelhante à camada de interligação.

Quando as placas foram sujeitas à temperatura de 1455 °C ocorreu o destacamento do filme bem como o aparecimento de fissuras. Na Figura 36 encontram-se presentes fotografias das amostras após esta etapa.

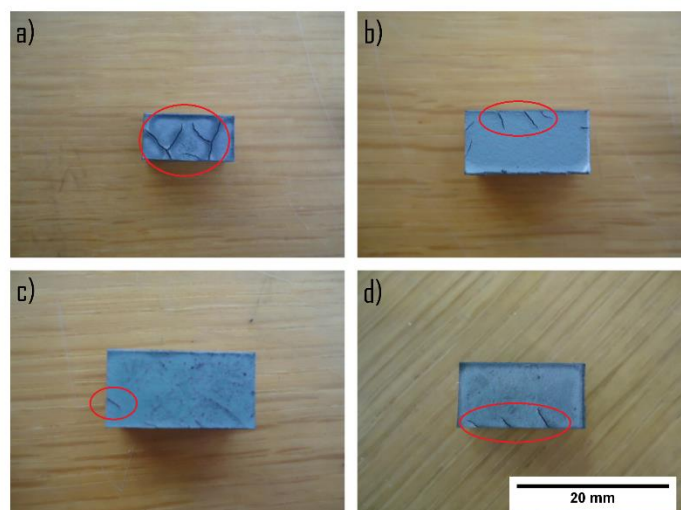


Figura 35 - Fotografias das amostras ressinterizadas a 1455 °C. a) Polida (PC1P-D); b) Jato (PC1J-D); c) Bruto (PC1B-D); d) Retificada (PC1R-D);

Neste caso, não foi realizada caracterização por microscopia ótica devido aos elevados danos estruturais (fissuras e destacamento) encontrados nas amostras.

Os resultados apresentados anteriormente permitem concluir que as superfícies mais indicadas para efetuar a deposição são as superfícies polidas e em bruto. Esta afirmação baseia-se no facto de que as amostras com este tipo de superfície apresentam um menor destacamento bem como uma maior percentagem de zonas de ligação metalúrgica, razão pela qual os ensaios posteriores foram realizados apenas nestes dois tipos de superfícies (polidas e em bruto). A 1383 °C a ressinterização mostrou-se eficaz na difusão da camada de interligação e na densificação do filme, no entanto insuficiente para eliminar totalmente a porosidade. Esta porosidade está relacionada com a camada de interligação pelo que os próximos resultados são centrados na alteração das características desta camada.

Alteração da espessura e rugosidade da camada intermetálica

De modo a diminuir a porosidade e promover a homogeneidade na zona de interface do filme-substrato, procedeu-se à variação de dois parâmetros relativos à camada de interligação: a espessura e rugosidade da camada de interligação. Esta decisão teve como base o facto das zonas em que a porosidade era maior coincidir com os pontos mais espessos da camada intermetálica. A variação destes parâmetros teve como base a elevada rugosidade da camada depositada nas primeiras amostras, bem como a sua elevada espessura. A deposição da camada com menor espessura foi realizada através da técnica de EAWS e a camada com menor rugosidade através da técnica APS. Os parâmetros de deposição encontram-se na Tabela 2. As

imagens obtidas por microscopia ótica das amostras em bruto e polido, PC3B-D e PC3P-D, encontram-se presentes na Figura 36.

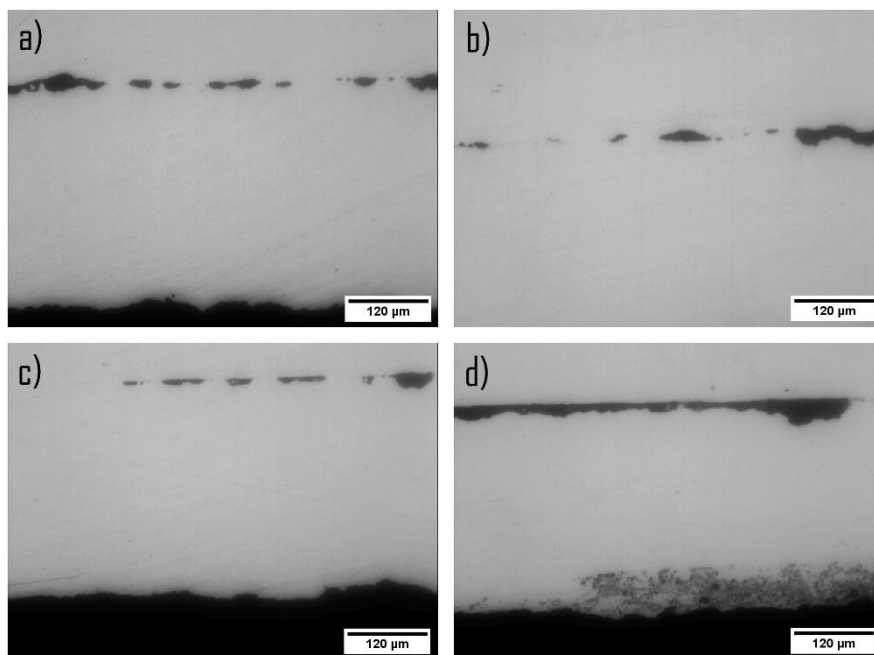


Figura 36 - Amostras ressinterizadas a 1455 °C, com camada de NiAl depositada por EAWS. a) Bruto (PC3B-D); b) Bruto (PC3B-D); c) Polido (PC3P-D); d) Polido (PC3P-D);

As amostras cuja camada de interligação é de 0,05 mm e as superfícies são em bruto e polida (PC3B-D e PC3P-D) foram ressinterizadas num ciclo do tipo *SinterHIP* a uma temperatura de 1375 °C, no entanto devido à insuficiência de pressão (20 bar) e temperatura, as amostras foram colocadas novamente numa segunda ressinterização a 1455 °C e 30 bar de pressão. Verifica-se ainda a existência de porosidade na interface, no entanto não foram observados danos estruturais como destacamento e fissuras no filme. Pelo contrário, o filme encontra-se totalmente sinterizado e com diversos pontos de ligação metalúrgica ao substrato. A diminuição da espessura revelou uma melhoria significativa na ligação metalúrgica do filme ao substrato. Este facto permite comprovar que o acabamento polido é de facto o mais adequado e o que melhor ligação apresenta.

Também as amostras ressinterizadas a 1455 °C cuja camada intermetálica foi depositada por APS com uma espessura de 0,1 mm (PC2B-D e PC2P-D) foram sujeitas aos mesmos procedimentos das amostras PC3B-D e PC3P-D, sendo estas sinterizadas segundo os mesmos ciclos e parâmetros. Os resultados obtidos das amostras PC2B-D e PC2P-D encontram-se na Figura 37.

Comparativamente às amostras PC3B-D e PC3P-D, verifica-se que as amostras PC2B-D e PC2P-D apresentam uma maior área porosa na interface. Comparando os resultados das amostras PC2B-D e PC2P-D, é notório que a amostra com superfície polida (PC2P-D) apresenta uma menor área porosa, apontando novamente para as vantagens em se trabalhar com superfícies polidas.

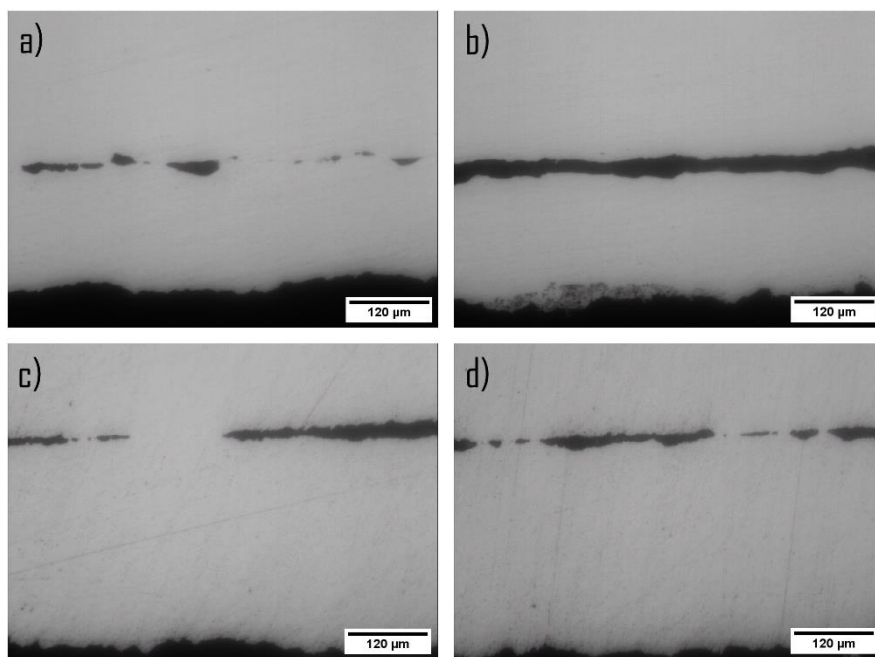


Figura 37 - Amostras ressinterizadas a 1455 °C, com camada de NiAl depositada por APS. a) Bruto (PC2B-D); b) Bruto (PC2B-D); c) Polido (PC2P-D); d) Polido (PC2P-D);

Numa tentativa de eliminar os problemas inerentes à camada de interligação, foi realizada uma deposição de um filme de WC-12%Co sobre uma placa sem qualquer camada de interligação de NiAl. Após algumas horas verificou-se o destacamento do filme numa das extremidades. Além disso, durante o procedimento de corte por eletroerosão da placa ocorreu o destacamento e fissuração filme. Na Figura 38 encontra-se uma fotografia da placa.



Figura 38 – Resultado do ensaio de deposição sem camada de interligação de NiAl.

A espessura obtida na deposição foi inferior à conseguida nos ensaios em que foi utilizada uma camada de interligação, sendo a espessura do filme WC-12%Co cerca de 0,2 mm.

A deposição de um filme de WC-12%Co sobre o substrato sem qualquer camada de interligação de NiAl teve como objetivo a colocação das partículas do filme e do substrato em contacto direto de modo a promover a coalescência das partículas durante a etapa de ressinterização. No entanto, verificou-se que ao realizar-se a ressinterização ocorre uma densificação e uma consequente contração do revestimento, não acontecendo ao substrato. Esta diferença de contrações faz com que sejam criadas tensões na interface, ocorrendo destacamento do filme nas extremidades. A criação e propagação de fissuras também é um problema usual encontrado em engenharia de superfícies.

Amostras cilíndricas

Os ensaios realizados nas amostras cilíndricas centraram-se em dois tipos de acabamentos: bruto e polido. Tendo em conta a geometria do provete, o processo de sinterização provoca uma contração do filme o que levou à necessidade de realizar em cada um dos tipos de acabamento dois provetes. Num dos provetes foi usada a camada de interligação de NiAl, e no outro não. A definição do acabamento e da temperatura de ressinterização teve por base os resultados das amostras planas. Na Figura 39 encontram-se as imagens obtidas por microscopia ótica para as amostras com camada de interligação de NiAl.

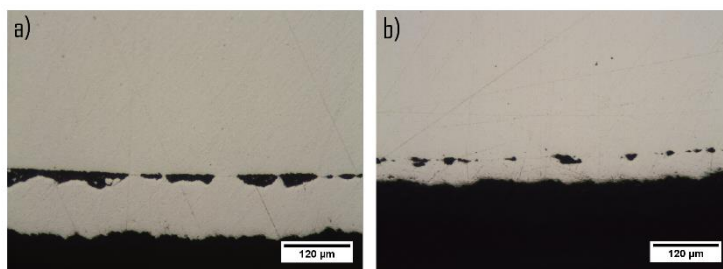


Figura 39 - Provetes cilíndricos com camada de NiAl. a) Superfície polida; b) superfície em bruto.

As amostras apresentam porosidade na interface em ambos os acabamentos, existindo também zonas de ligação metalúrgica. Relativamente ao estado do filme não são detetadas fissuras nem evidências de destacamento, apresentando-se completamente sinterizado. A espessura obtida na superfície em bruto foi bastante inferior à obtida na superfície polida, no entanto foram conseguidos mais pontos de ligação metalúrgica.

Sujeitando os cilindros sem camada de interligação ao processo de ressinterização, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 40.

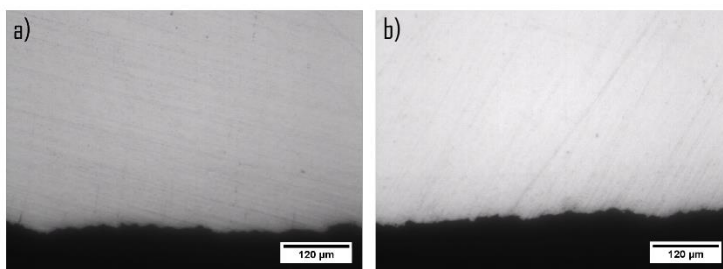


Figura 40 - Amostras cilíndricas sem camada de interligação. a) bruto; b) polida.

Contrariamente à deposição realizada na placa sem camada de interligação, os cilindros sem camada de interligação não apresentaram qualquer destacamento nem fissuração do filme. Após a ressinterização verificou-se a sinterização completa do filme e uma ligação metalúrgica completa, ou seja, não é detetada porosidade na interface, sendo esta interface de difícil deteção. Embora para ambos os acabamentos os resultados sejam semelhantes, na superfície de acabamento em bruto foi detetada uma zona com pequenos poros na zona da interface. Também na geometria cilíndrica o acabamento polido parece ser o ideal.

5.2. Caracterização por microscopia eletrônica

Análise das amostras com acabamento superficial polido

Após a análise por microscopia ótica da avaliação da difusão da camada de interligação e as ligações metalúrgicas formadas, procedeu-se à análise da distribuição de elementos através de espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Através desta análise podemos verificar a distribuição elementar em função da temperatura de ressinterização e as características da camada de interligação. Os resultados da amostra com acabamento polido e ressinterizada a 1100 °C (PC1P-A) encontram-se na Figura 41.

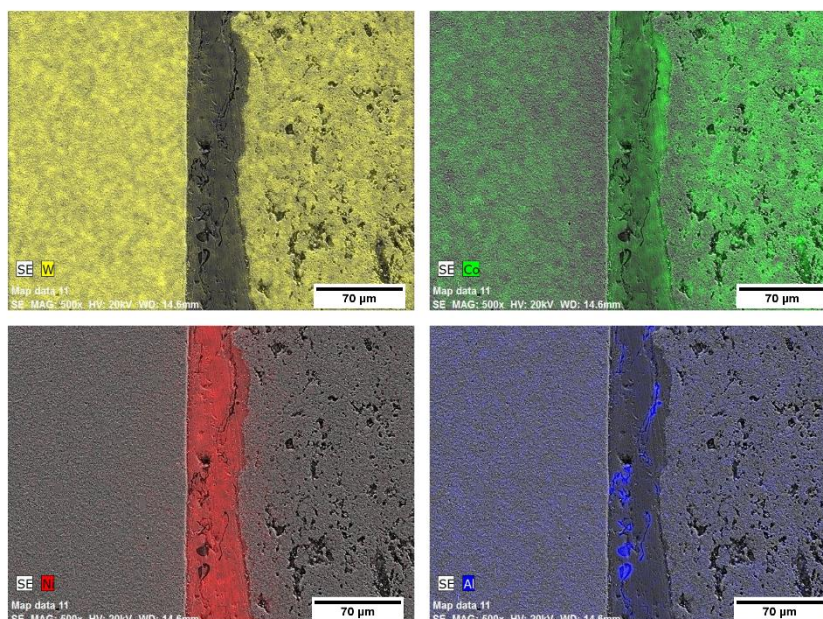


Figura 41 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra PC1P-A.

O mapeamento dos elementos permite verificar a diferença da percentagem de cobalto no substrato e no filme. Esta diferença deve-se aos valores iniciais do filme (12% de Co) e do substrato (6%). Este mapeamento permite também identificar a camada de interligação e os seus elementos constituintes (níquel e alumínio). É ainda possível verificar que existe na camada de interligação os elementos que a constituíam inicialmente, mas também existe uma elevada concentração de cobalto. Esta constatação indica que à temperatura de 1100 °C a difusão foi iniciada. Além da difusão do cobalto para a camada de interligação verifica-se também a difusão do alumínio para todos os pontos da amostra. É também detetável uma ligeira difusão do níquel para zonas próximas da camada de interligação.

Com o aumento da temperatura de ressinterização para 1200 °C, verificou-se por microscopia ótica uma melhoria da sinterização do filme, bem como uma aparente difusão da camada de interligação. Os resultados obtidos por EDS confirmam essa difusão e encontram-se presentes na Figura 42.

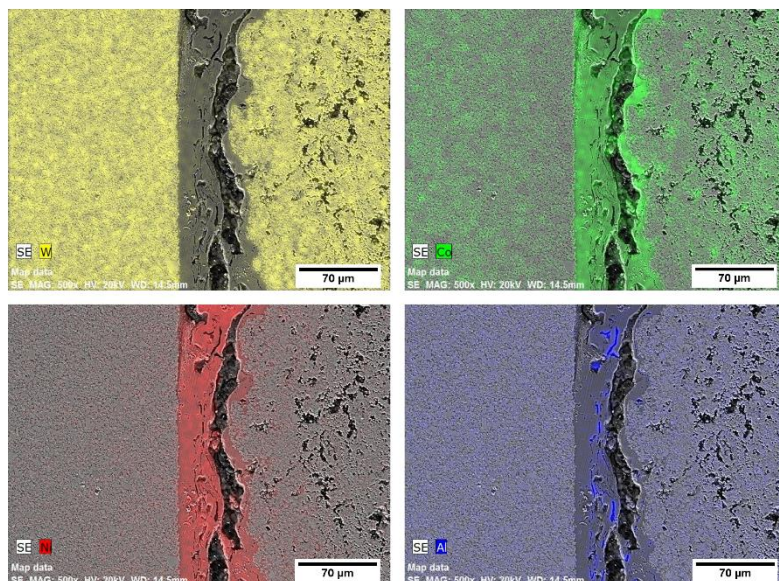


Figura 42 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida resinterizada a 1200 °C (PC1P-B).

Comparativamente à amostra resinterizada a 1100 °C (PC1P-A), a amostra resinterizada a 1200 °C (PC1P-B) apresenta uma maior difusão dos elementos. Observou-se também uma diminuição de cobalto na zona do filme, mas por outro lado a concentração deste aumentou na zona da camada de interligação. O níquel teve uma maior difusão, mas ainda se encontra bastante concentrado na zona da interface. Relativamente ao alumínio, verifica-se que tal como na amostra PC1P-A, este se encontra distribuído por toda a amostra e de maneira bastante uniforme. Embora a difusão do alumínio tenha sido suficiente para este ser detetado em toda a amostra de maneira uniforme, há pontos de elevada concentração na zona da interface. A temperatura de 1200 °C ainda não foi suficiente para promover a supressão da camada de interligação, nem para a sinterização completa do filme. Embora segundo a literatura as ligas de NiAl iniciem a difusão no intervalo de temperaturas de 1040 a 1120 °C, é possível verificar que a difusão foi iniciada nesse intervalo mas a 1200 °C ainda não está completa [39].

A amostra PC1P-C foi resinterizada a uma temperatura em que já se encontra fase líquida (1383 °C). Na análise por microscopia ótica verificaram-se pontos de ligação metalúrgica, sendo ainda necessária a verificação de que todos os elementos se encontram presentes e a sua distribuição. Os resultados obtidos encontram-se presentes na Figura 43.

Sujeitando a amostra à temperatura de 1383 °C ocorreu a sinterização completa do filme, fazendo com que o aspeto do mesmo seja idêntico ao do substrato. A distribuição de todos os elementos é bastante uniforme, sendo que na zona da interface são detetados todos os elementos. Porém, contrariamente às amostras resinterizadas a 1100 e 1200 °C (PC1P-A e PC1P-B) nesta amostra é detetada porosidade na zona da interface, pois na distribuição dos elementos não há registo de nenhum deles na zona da porosidade. Também nesta amostra é possível observar-se pontos de ligação metalúrgica.

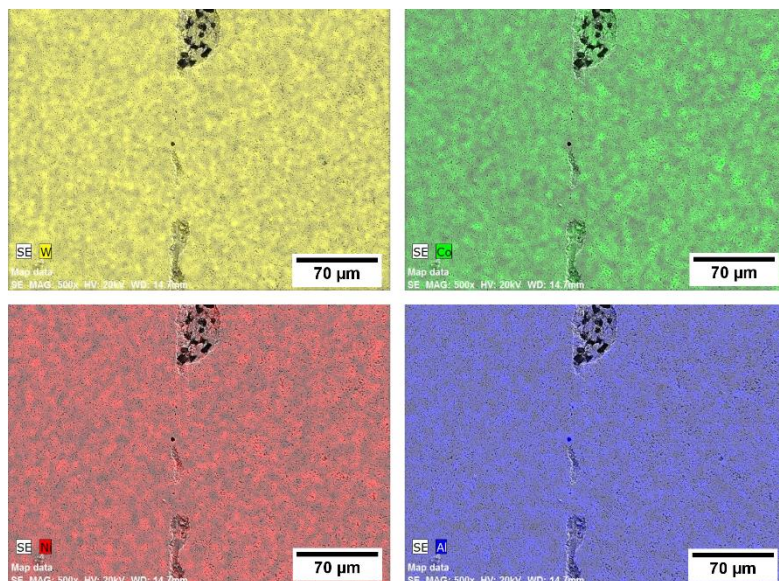


Figura 43 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e resinterizada a 1383 °C (PC1P-C).

O mapeamento por EDS da amostra PC3P-D encontra-se presente na Figura 44.

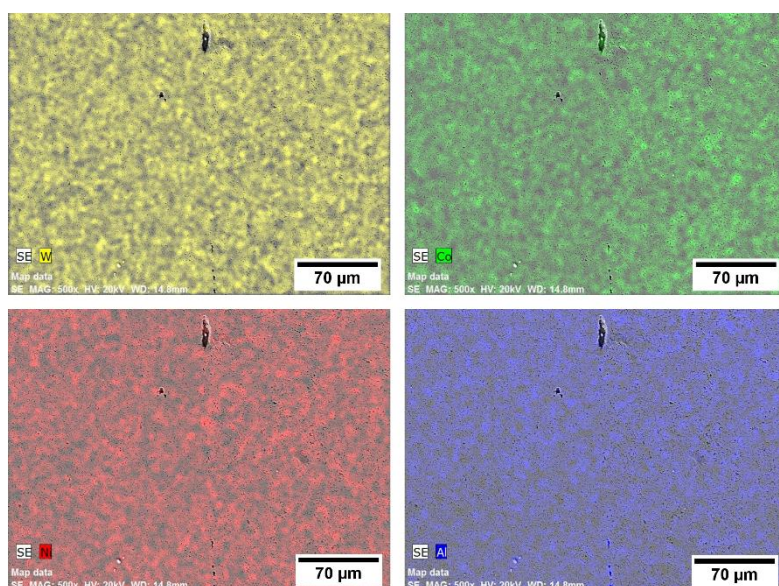


Figura 44 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e resinterizada a 1455 °C sem colocação de peso adicional (PC3P-DSP).

A diminuição da camada de interligação de 0,1 para 0,05 mm promoveu um aumento significativo dos pontos de ligação. Os resultados da Figura 44 mostram que na interface há uma distribuição uniforme dos elementos e um baixo nível de porosidade relativamente aos resultados da amostra PC1P-C. Realizou-se também uma resinterização com uma carga em cima da amostra, tentando promover o fecho da porosidade. A amostra é identificada como PC3P-DCP e os resultados de mapeamento de EDS encontram-se presentes na Figura 45.

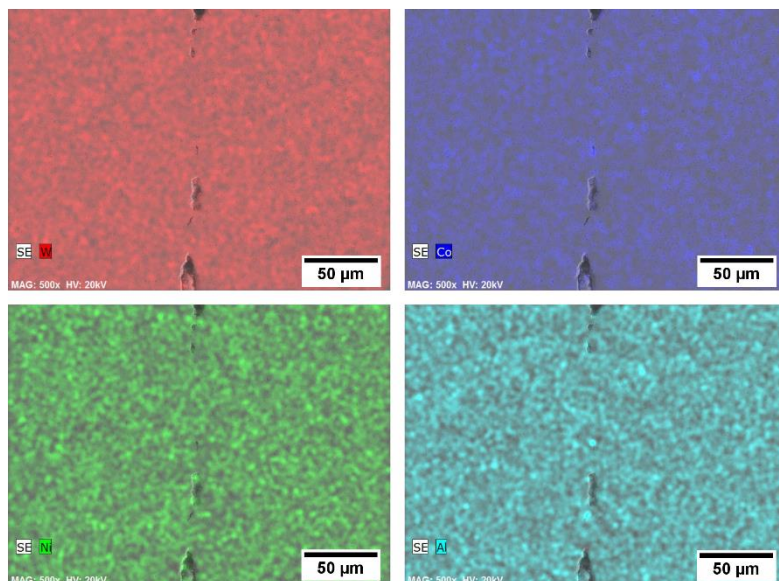


Figura 45 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e resinterizada a 1455 °C com colocação de peso adicional (PC3P-DCP).

A distribuição dos elementos é uniforme em toda a zona analisada. No entanto é possível detetar-se a presença de zonas de má ligação metalúrgica e poros na zona da interface.

Depositando a camada de interligação por APS, reduzindo assim a rugosidade da mesma, verificou-se os mesmos defeitos estruturais (porosidade e falhas de ligação metalúrgica) observados nas amostras cuja camada foi depositada por EAWS. O mapeamento por EDS da amostra com camada intermetálica com baixa rugosidade e espessura de 0,1 mm (PC2P-D) para os vários elementos encontra-se representado na Figura 46.

Os resultados para as amostras planas cuja superfície de deposição era uma superfície em bruto (PC1B-A,B,C e PC2,3B-D) são bastante semelhantes às amostras cuja superfície é polida. Embora a distribuição dos elementos seja semelhante, os melhores resultados de deposição são obtidos em superfícies polidas.

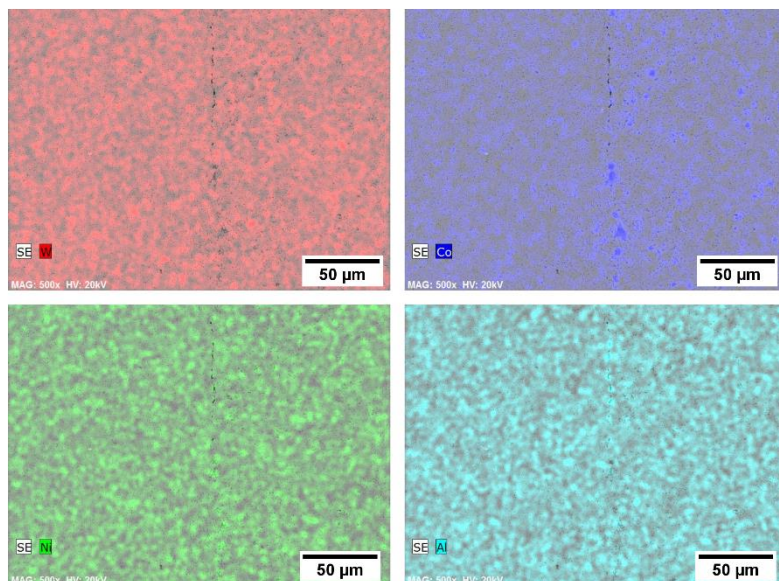


Figura 46 - Mapeamento por EDS dos elementos W, Co, Ni e Al na amostra com superfície polida e resinterizada a 1455 °C (PC2P-D).

Análise das amostras cilíndricas

Os resultados das amostras cilíndricas obtidos por microscopia ótica mostraram que os melhores resultados foram obtidos por deposição direta do filme sobre o substrato. Os resultados para estas amostras com superfície em bruto e polida (CB-C e CP-C, respetivamente) são apresentados na Figura 47.

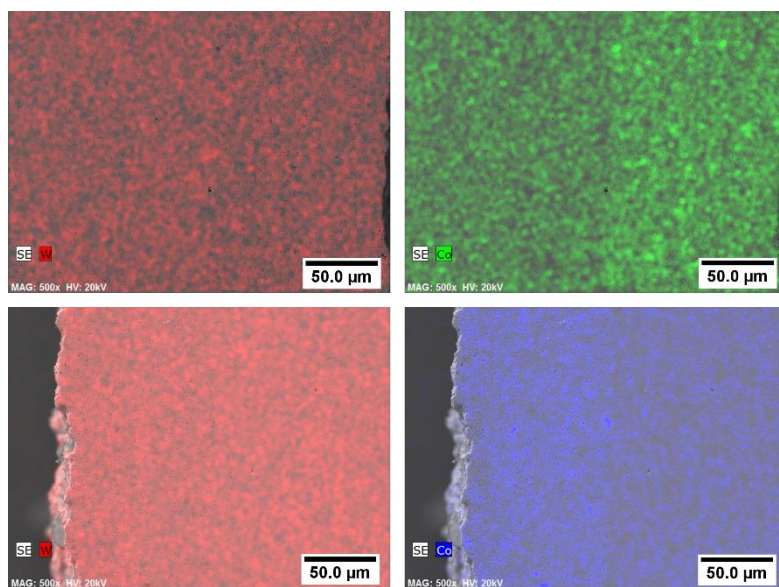


Figura 47 - Mapeamento por EDS dos elementos W e Co das amostras em bruto CB-C (em cima) e polida CP-C (em baixo).

Analisando as imagens é possível detetar um poro na amostra com superfície em bruto (CB-C) na zona da interface. Relativamente à distribuição dos elementos W e Co, é possível identificar a diferença de concentração entre o filme o substrato.

5.3. Ensaios mecânicos - Dureza

De maneira a avaliar-se quais as diferenças nas propriedades em diferentes zonas das amostras, foram realizados ensaios de dureza em três zonas diferentes: substrato, interface do filme com o substrato e no próprio filme. Os resultados obtidos para as amostras planas com superfície de deposição polida encontram-se presentes na Figura 48.

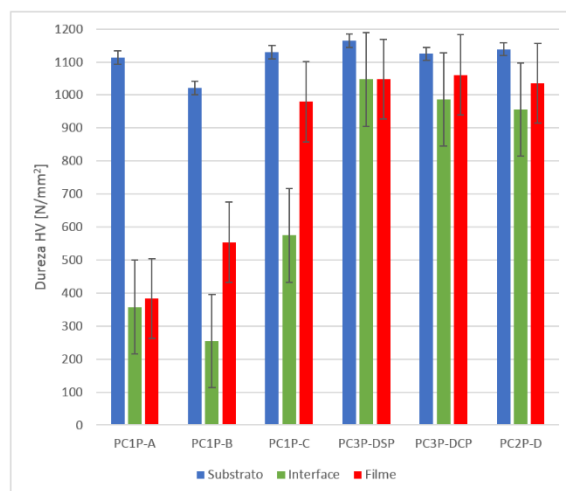


Figura 48 - Comparação do valor da dureza HV das amostras planas com superfície polida em função da temperatura (PC1P-A – 1100 °C; PC1P-B – 1200 °C; PC1P-C – 1383 °C; PC3P-DSP – 1455 °C (sem carga adicional); PC3-DCP – 1455 °C (com carga adicional) e PC2P-D – 1455 °C) e espessura da camada de NiAl (C1 – EAWS (0,1 mm); C2 – APS (0,1 mm); C3 – EAWS (0,05 mm));).

É possível verificar-se que à medida que a temperatura aumenta (A→D), há um aumento considerável da dureza do filme. Este aumento deve-se à coalescência das partículas que o constituem bem como uma homogeneização das percentagens de cobalto e tungsténio presentes. Também a interface que inicialmente apresentava apenas a liga de NiAl, com uma dureza relativamente baixa, apresenta agora tungsténio e cobalto o que lhe proporcionou um aumento da dureza estando estes resultados de acordo com literatura [40, 41]. Os resultados que apresentam níveis de dureza mais próximos nas diferentes zonas de ensaio foram obtidos nas amostras com camada de interligação menos espessa e cuja ressinterização foi realizada a uma temperatura superior (1455 °C). As amostras PC3P-DSP e PC3P-DCP apresentam apenas uma diferença que foi a aplicação de um peso (CP) ou não (SP) durante a ressinterização. Os resultados de dureza para as superfícies de deposição em bruto encontram-se representados no gráfico da Figura 49.

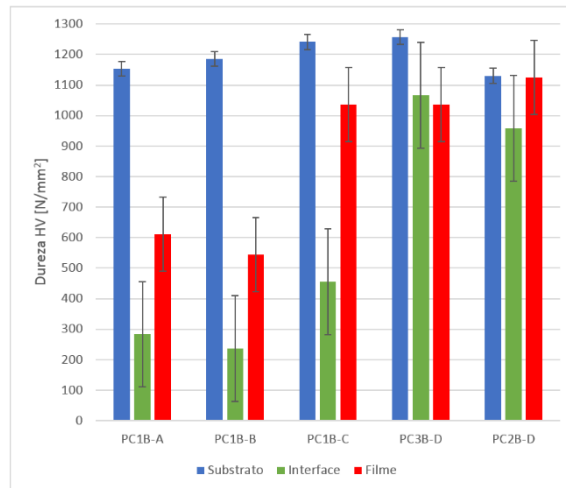


Figura 49 - Comparação do valor da dureza HV das amostras planas com superfície em bruto em função da temperatura (PC1B-A – 1100 °C; PC1B-B – 1200 °C; PC1B-C – 1383 °C; PC3B-D – 1455 °C e PC2B-D – 1455 °C) e espessura da camada de NiAl (C1 – EAWS (0,1 mm); C2 – APS (0,1 mm); C3 – EAWS (0,05 mm)).

A tendência de aumento da dureza com o aumento da temperatura de ressinterização do filme é notória, sendo que para as amostras com acabamento em bruto e ressinterização a 1455 °C e com camada de interligação de 0,05 e 0,1 mm (PC3B-D e PC2B-D, respetivamente) a dureza nas três zonas de análise é semelhante o que revela uma grande uniformidade das amostras.

Os ensaios de dureza nas amostras cilíndricas mostram algumas diferenças entre as amostras que têm e as que não têm camada de interligação. Podemos ver na Figura 50 um gráfico de comparação da dureza nas diferentes zonas, substrato, interface e filme.

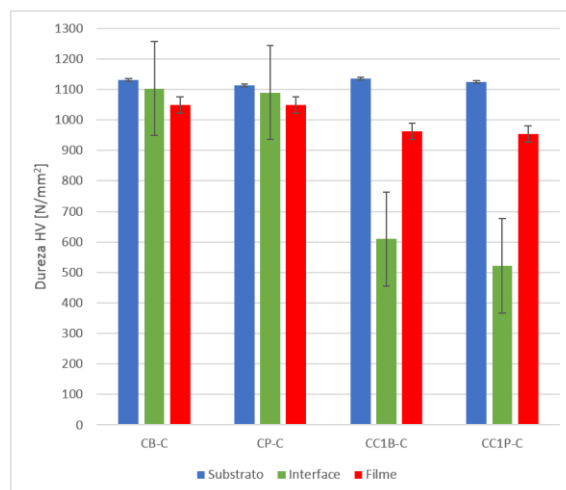


Figura 50 - Comparação da dureza HV nas diferentes zonas das amostras cilíndricas em função do acabamento (CB-C – bruto e CP-C – polida ambas ressinterizadas a 1383 °C) e presença da camada intermetálica (CC1B-C – bruto, camada de 0,1 mm e CC1P-C – polida, camada de 0,1 mm ambas e ressinterizadas a 1383 °C).

Da análise do gráfico verifica-se que nas amostras às quais não foi implementada camada de interligação (CB-C e CP-C) há um decréscimo da dureza quando nos aproximamos dos limites exteriores das amostras. Esta diminuição deve-se ao facto do filme conter o dobro da

percentagem de cobalto relativamente ao substrato. Este efeito era esperado uma vez que é sabido que um teor de cobalto superior confere ao metal duro um menor valor de dureza [12]. Contrariamente às amostras sem camada de interligação, as amostras CC1B-C e CC1P-C apresentam baixos valores de dureza na zona da interface. Estes baixos valores devem-se essencialmente à porosidade detetada nesta zona. Outra conclusão que podemos retirar da análise do gráfico é que as amostras sem camada de interligação na zona do filme apresentam uma maior dureza, isto pode ser explicado pelo facto de quando em contacto direto e sujeito a resinterização, as percentagens de WC e Co sofram um reajuste.

5.4. Protótipos

A projeção térmica de WC-12%Co permitiu um acréscimo no diâmetro de 0,6 mm ao protótipo A e B, sendo que os parâmetros de deposição foram os normalmente usados na TEandM para este tipo de revestimento (Tabela 3). O protótipo C foi sujeito apenas a um revestimento local na zona do poro. Nestas deposições não foram usadas quaisquer camadas intermetálicas de NiAl.

Após a deposição sobre os protótipos, foram realizadas três abordagens diferentes. O protótipo A, foi sujeito a maquinagem de forma a verificar a possibilidade de serem cumpridas as cotas especificadas para a aplicação sem haver destacamento ou formação de fissuras durante a maquinagem. O protótipo B foi cortado por eletroerosão, tornando assim possível a avaliação da adesão do filme ao substrato, porosidade e estado de sinterização do filme. O protótipo C, foi retificado na zona revestida e polido. Após análise visual o protótipo C foi sujeito a um teste de líquidos penetrantes.

A retificação e polimento do protótipo A foram realizados com sucesso, como se pode ver nas fotografias das diferentes fases, Figura 51.

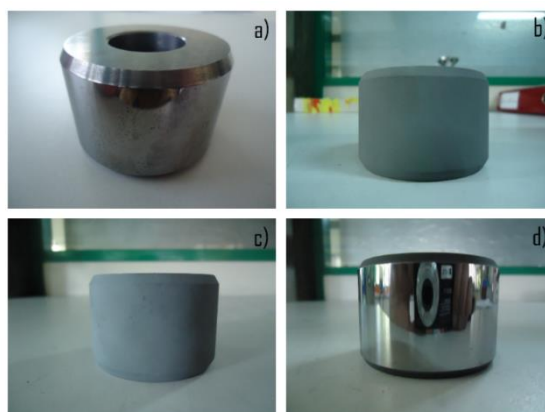


Figura 51 - Sequência dos resultados obtidos durante as etapas de recuperação do protótipo A. a) antes da deposição; b) após a deposição; c) após ciclo de SinterHip a 1455 °C; d) após retificação e polimento.

Todas as questões dimensionais foram cumpridas. Não houve qualquer indício de destacamento do revestimento nem o aparecimento de fissuras. Este facto mostra que em peças cilíndricas é possível usar-se a técnica de HVOF com o objetivo de recuperar os componentes.

A secção transversal do revestimento aplicado no protótipo B foi analisada por microscopia ótica e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 52.

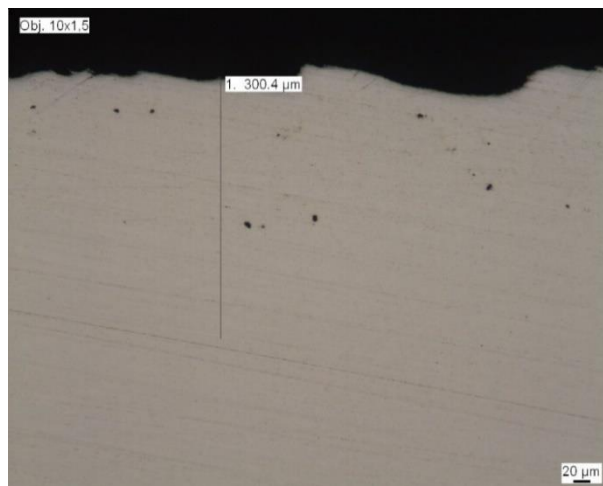


Figura 52 - Fotografia da secção transversal do protótipo B após corte transversal.

A análise da imagem permite observar que a deposição do revestimento com 0,3 mm foi conseguida com sucesso. A adesão ao substrato é de excelente qualidade e sem presença de porosidade na interface. Por outro lado, o filme embora sinterizado e com um aspeto completamente uniforme, apresenta alguma porosidade. Esta porosidade faz com que o valor de dureza seja inferior ao esperado. A dureza medida pelo método de Vickers com a carga de 1 kg é de 1147,25 N.mm⁻² no substrato e 1048,52 N.mm⁻² no filme. A diferença no valor da dureza deve-se não só à presença de porosidade, mas também à diferença da percentagem de cobalto no filme e no substrato.

A deposição localizada no protótipo C foi realizada com sucesso, sendo que após a retificação e polimento local era indetetável a presença do poro na superfície do anel, como se pode observar na Figura 53 onde está representada uma fotografia do poro revestido.



Figura 53 – Fotografia da projeção localizada no protótipo C para reparação do poro existente.

Para garantir a eficácia do ensaio realizado e a consequente ausência de porosidade, foi realizado um teste de líquidos penetrantes. Este tipo de teste garante a ausência de porosidade

nos componentes e é um dos requisitos de qualidade usados para determinados tipos de indústria, nomeadamente a indústria de gás. Na Figura 54 são apresentados os resultados do ensaio acima referido.



Figura 54 – Fotografia do protótipo C após o teste de líquidos penetrantes e respetiva revelação..

Na fotografia da Figura 54 prova-se que após a aplicação do líquido penetrante e do respetivo revelador, este não mostrou qualquer indício de porosidade. As zonas indicadas a vermelho são zonas que após o teste o revelador foi removido durante o manuseamento do anel para a realização de medições. A zona assinalada a azul é a zona de localização do poro, onde se pode ver que não existe qualquer tipo de indício de porosidade. Isto permite afirmar que o ensaio no protótipo C foi realizado com sucesso. É contudo de referir que este protótipo deformou durante a ressinterização, o que inviabiliza a sua utilização.

6. Conclusões e trabalho futuro

Com a realização deste trabalho foi possível ao seu autor compreender e adquirir competências ao nível do processo de produção do metal duro, bem como do processo de revestimento de superfícies por projeção térmica.

O estudo realizado permitiu validar a possibilidade de implementação da técnica de projeção térmica HVOF na recuperação de componentes de metal duro com defeitos dimensionais e macroestruturais. Esta técnica apresenta em particular uma excelente eficácia para peças com geometrias cilíndricas com superfície polida. A implementação neste tipo de geometria dispensa a inclusão de uma camada de interligação de NiAl. Por outro lado, em geometrias planas, a presença desta camada de interligação revelou-se indispensável, sendo que a espessura da mesma deve ser reduzida o suficiente para que haja ligação metalúrgica após o processo de ressinterização a temperaturas onde ocorre formação de fase líquida ($>1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). O tratamento com estas características permite uma sinterização completa do filme e uma excelente uniformidade, bem como a difusão completa dos elementos constituintes da camada de interligação, obtendo-se uma qualidade macroestrutural muito boa entre o revestimento e o substrato. No entanto, nas amostras planas não foi possível obter ligações metalúrgicas perfeitas, observando-se a presença de poros na amostra. A redução de custos associada à implementação industrial deste processo é um fator determinante, sendo contudo necessária uma avaliação em cada caso particular, tanto na verificação da eficácia da aplicação da técnica como nos custos inerentes, vs custo de produção. Torna-se assim claro a importância de inclusão desta técnica no leque de soluções ao dispor da empresa para aumento da eficiência.

Os resultados de EDS revelaram que nas amostras planas é de difícil perceção a diferença de concentração dos elementos ao longo da amostra. Contrariamente a estes resultados, nas amostras cilíndricas é possível a identificação da interface através da maior percentagem de cobalto na zona do revestimento.

Os resultados dos ensaios de dureza confirmam as observações realizadas por microscopia ótica e eletrónica. Isto é, com o aumento da temperatura há um aumento da dureza na zona da interface e do filme. No entanto, este aumento ainda deixa os valores de dureza na interface e filme relativamente afastados dos valores de dureza do substrato. Esta diferença é justificada com o facto de o filme ter o dobro da percentagem em peso de cobalto e não se ter atingido um equilíbrio na composição química.

A implementação do processo de recuperação nos protótipos foi realizada com sucesso, uma vez que foi confirmada a possibilidade de aumentar as cotas lineares no protótipo A e B, garantindo em simultâneo uma boa adesão do filme ao substrato. A porosidade observada no protótipo B poderia colocar em causa o desempenho do componente relativamente à resistência ao desgaste exterior, no entanto num componente de desgaste interior, esse não seria um fator crítico.

A recuperação localizada no protótipo C abre muitas perspetivas na recuperação de componentes com este tipo de defeitos, mas também ao estudo de recuperação em outro tipo de graus WC-Ni e WC-NiCr.

Como trabalho futuro sugere-se a deposição de camadas de NiAl com espessuras de 0,05 e 0,02 mm por APS. Estes resultados permitiriam estudar a relação entre espessura e uniformidade.

Ao nível das propriedades mecânicas seria interessante realizar ensaios de medição do módulo de Young (através do *grindosonic*), tenacidade à fratura, compressão, ensaios de desgaste e testes de adesão (*pull-off test*). A medição destas propriedades permitiria verificar qual a diferença entre componentes recuperados e não recuperados e deste modo verificar o quão confiáveis seriam as recuperações do material.

Sugere-se ainda testar a aplicação da técnica HVOF em substratos com uma percentagem de cobalto mais próxima da percentagem apresentada pelo filme, permitindo assim aproximar as durezas. Outra das pretensões no futuro é idealizar produtos que permitam a implementação desta técnica sem comprometer a aplicação do produto, bem como a possibilidade de idealizar novos produtos.

Pretende-se ainda verificar a disponibilidade de alguns clientes da Durit em receber uma peça recuperada para que esta seja testada em condições de operação, de modo a poder validar-se o conceito.

7. Bibliografia

- [1] S. H. Materials. (2015, 13-02-2015). *All about cemented carbides*. Visualizado em: <http://www.allaboutcementedcarbide.com/02.html>
- [2] P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, and K. Shinoda, "Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 509-521, 12/5/ 2007.
- [3] Durit. (2014, 25/11/2014). Visualizado em: www.durit.pt
- [4] M. Jafari, M. H. Enayati, M. Salehi, S. M. Nahvi, and C. G. Park, "Comparison between oxidation kinetics of HVOF sprayed WC-12Co and WC-10Co-4Cr coatings," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 41, pp. 78-84, 11// 2013.
- [5] TEandM. (26/11/2014). Visualizado em: http://www.teandm.pt/hvof_T.htm
- [6] M. W. Pornthep Chivavibul, Seiji Kuroda, Kentaro Shinoda, "Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2007.
- [7] E. L. a. W.-D. Schubert, "Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds," ed New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, p. 115, 1999.
- [8] H. Okamoto, "C-W (Carbon-Tungsten)," *ASM International*, 2008.
- [9] J. R. Davis, "Metals - Handbook," ed: ASM International, 1998.
- [10] E. O. Correa, J. N. Santos, and A. N. Klein, "Microstructure and mechanical properties of WC Ni-Si based cemented carbides developed by powder metallurgy," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 28, pp. 572-575, 9// 2010.
- [11] S. Haglund and J. Ågren, "W content in Co binder during sintering of WC-Co," *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 2801-2807, 5/1/ 1998.
- [12] G. S. Upadhyaya, "CEMENTED TUNGSTEN CARBIDES - Production, Properties, and Testing," ed United States of America: Noyes Publications, 1998.
- [13] A. F. GUILLERMET, "Thermodynamic Properties of the Co-W-C System " 1989.
- [14] Durit. (13-02-2015). Visualizado em: www.durit.pt
- [15] A. G. P. D. Silva, "Effect of milling technique on the dispersion, sintering and hardness of WC-Co hard metals," *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 37, 2001.
- [16] K. M. Andersson, "Aqueous Processing of WC-Co Powders," PhD, Department of Chemistry, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2004.
- [17] G. Niro. (2015, 12-03-2015). *Atomizador de ciclo fechado*. Visualizado em: <http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/webdoc/webb83egvz>.

- [18] G. L. a. P. B. F. Kieback, "Thermal analysis - A guide to the optimization of sintering processes," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 33, pp. 559-565, 1988.
- [19] A. V. Laptev, "Theory and Technology of Sintering, Thermal and Chemicothermal Treatment - Densification of WC-Co alloys in solid-phase sintering," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 46, pp. 317-324, 2007.
- [20] E. N. M. Soares, "Industrial development of submicron to ultrafine WC-Co hardmetal grades," PhD, Departamento de Metalurgia, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2012.
- [21] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: liquid phase sintering," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 1-39, 2009.
- [22] L. Silvestroni, "DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NON-OXIDE CERAMIC COMPOSITES FOR MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL APPLICATIONS," PhD, Alma Mater Studiorum - University of Bologna, 2009.
- [23] Durit, "Especificação de graus para aprovação dos banhos," EG-01.02, Ed., ed.
- [24] K. J. A. Brookes, "World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials," 6 ed, p. 119, 1996.
- [25] K. J. A. Brookes, "World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials," 6 ed, pp. 100-101, 1996.
- [26] E. N. M. Soares, "Industrial development of submicron to ultrafine WC-Co hardmetal grades," PhD, Departamento de Metalurgia, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2012.
- [27] NIST. (2015, 09-02-2015). *Tungsten*. Visualizado em: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Star/compos.pl?mode=text&matno=074>.
- [28] NIST. (2015, 09-02-2015). *Cobalt*. Visualizado em: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Star/compos.pl?mode=text&matno=027>.
- [29] W. S. a. K.-P. Wieters, "Powder Metallurgy - Processing and Materials," ed: EPMA, pp. 178-180, 1997.
- [30] A. G. M. J.P. Davim, "Ensaio Mecânicos e Tecnológicos," E. Editora, Ed., ed, 1992.
- [31] E. J. Mittemeijer, "Fundamentals of Materials Science - The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems," S.-V. B. Heidelberg, Ed., ed, pp. 540-542, 2010.
- [32] J. A. M. Ferreira, M. A. P. Amaral, F. V. Antunes, and J. D. M. Costa, "A study on the mechanical behaviour of WC/Co hardmetals," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, pp. 1-8, 1// 2009.
- [33] Metco. (2015, 12-02-2015). Visualizado em: <http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/processes/hvof-gas-fuel/>.

- [34] J. R. Davis, "Handbook of Thermal Spray Technology," ed: ASM International, pp. 47-60, 2004.
- [35] L. Pawlowski, "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings," 2 ed: John Wiley & Sons, Ltd., pp. 85-89, 2008.
- [36] C. C. Berndt, "Tensile Adhesion Testing Methodology for Thermally Sprayed Coatings " *J. Mater. Eng. ,* vol. 12, pp. 151-158, 1990.
- [37] M. H. Staia, E. Ramos, A. Carrasquero, A. Roman, J. Lesage, D. Chicot, *et al.*, "Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings," *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 657-664, 12/1/ 2000.
- [38] Durit, "Constante de retração linear do material prensado - isostática," Q. 206-00, Ed., ed.
- [39] J. R. Davis, "Metals - Handbook," ed: ASM International, p. 988, 1998
- [40] J. He and J. M. Schoenung, "A review on nanostructured WC–Co coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, pp. 72-79, 8/1/ 2002.
- [41] J. A. Hearley, J. A. Little, and A. J. Sturgeon, "The erosion behaviour of NiAl intermetallic coatings produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying," *Wear*, vol. 233–235, pp. 328-333, 12// 1999.